PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 5 — 1. März 1934 — Redaktionsschluß für Nr. 7 am 14. März 1934. — 35. Jahrgang

INHALT:

Vorträge von der 17. Tagung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 8. und 9. Januar 1934 zu Halle a. S.:

L. Bergmann und L. Krügel, Messungen im Strahlungsfeld einer im Innern eines metallischen Hohlzylinders erregten Linearantenne. S. 177.

L. Bergmann, Ein objektiver Sichtmesser. S. 177.

H. Straubel, Temperaturkoeffizient, Schwingungsform und Amplitude piezoelektrischer Oszillatoren. Mit Tafel III. S. 179.

W. Wessel, Zur mathematischen Behandlung des elektrostatischen Feldes in Isolatoren. S. 181.

Abhandlungen:

R. Jaeger, Über eine blendenlose Universalkammer zur Dosismessung von Röntgenstrahlen. S. 184.

A. E. van Arkel und J. L. Snoek, Ein Gesetz der korrespondierenden Zustände für Lösungen von Dipolsubstanzen. S. 187.

J. L. Snoek, Dielektrische Messungen an Dipolflüssigkeiten. S. 196.

S. J. Barnett, Rotationsmagnetische Effekte: Geschichte und Ergebnisse. S. 203.

Berichte:

A. Scheibe, Über kurze und sehr kurze elektrische Wellen. S. 206.

Zuschriften:

E. Oeser, Absorptionsspektren dampfförmiger Kadmium- und Zinkhalogenide im Vakuumultraviolett. S. 215.

Besprechungen:

Frh. M. v. Schwarz, Forschungsarbeiten über Metallkunde. S. 216.

Nachrichten. S. 216.

VORTRÄGE VON DER 17. TAGUNG DES GAUVEREINS THÜRINGEN-SACHSEN-SCHLESIEN DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT AM 8. UND 9. JANUAR 1934 ZU HALLE A.S.

L. Bergmann und L. Krügel (Breslau), Messungen im Strahlungsfeld einer im Innern eines metallischen Hohlzylinders erregten Linearantenne.

Im Anschluß an theoretische Berechnungen von R. Weyrich (Brünn), die demnächst an anderer Stelle veröffentlicht werden, wurde experimentell das Strahlungsfeld einer Linearantenne untersucht, die in ihrer Grundschwingung in der Achse eines Hohlzylinders mit metallischer Wandung schwingt. Wie die Theorie verlangt, ergeben sich für eine bestimmte Wellenlänge gewisse kritische Zylinderradien, für die das elektromagnetische Feld im Innern des Zylinders maximale Werte annimmt, so daß gewissermaßen der Strahlungsraum im Zylinderinnern in Resonanz mit der schwingenden Antenne kommt. Dadurch ist bei am Ende offenem Zylinder eine verstärkte Strahlung in den Außenraum vorhanden, die größer ist als die Strahlung der Linearantenne allein. Die Strahlungscharakteristik, deren Form durch die Ordnungszahl des jeweils benutzten kritischen Zylinderradius bestimmt ist, wird experimentell aufgenommen. Die Feldverteilung im Innern des Hohlzylinders wird für verschiedene Wellenlängen bei kritischen und nichtkritischen Radien ausgemessen. Die ausführliche Arbeit erscheint demnächst in den Annalen.

L. Bergmann (Breslau), Ein objektiver Sichtmesser.

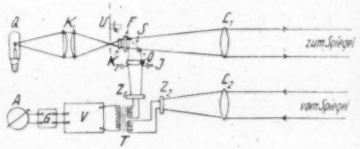
Die Messung der Sicht erfolgte bisher in der Meteorologie fast ausschließlich nach Methoden und mit Apparaten, die von A. Wigand in den Jahren 1919 bis 1925 angegeben wurden[1]). A. Wigand gebührt das große Verdienst, zum erstenmal die Sichtmessung, die bis dahin nur auf einer rohen subjektiven Sichtschätzung beruhte, auf eine einigermaßen quantitative Basis gestellt zu haben. Das Wigandsche Verfahren

1) Siehe z. B. A. Wigand, Physik. Zeitschr. **20**, 151, 1919; **22**, 484, 1921; **23**, 277, 1922; **25**, 212 u. 263, 1924.

der Sichtmessung beruht, wenn man von den wenig benutzten Blendensichtmessern absieht, auf folgendem Prinzip: „Zu der jeweils vorhandenen, in der Güte der Sicht zum Ausdruck kommenden Trübung der Luft wird eine künstliche Trübung in dem Maße hinzugefügt, daß ein ins Auge gefaßtes Ziel gerade eben nicht mehr erkannt werden kann." Dieser Vorgang wird praktisch in der Weise verwirklicht, daß zwischen Auge und anvisiertes Ziel entweder diskontinuierlich abgestufte trübe Schichten in Form von Mattglasscheiben eingeschaltet werden (Stufensichtmesser) oder daß eine kontinuierlich variable Trübung in Form eines Mattglaskeiles zwischen Auge und Ziel eingeschoben wird (Keilsichtmesser).

So einfach und handlich diese Sichtmesser von Wigand sind, so haften ihnen doch noch einige Nachteile an, über die aus Kreisen der Meteorologen immer wieder geklagt wurde. Zunächst gehört zur Sichtmessung mit diesen Apparaten ein Ziel, das möglichst in einer Entfernung von nicht unter 1 km liegen und sich gut gegen den Horizont abheben soll. Hierdurch wird z. B. die Verwendung der Apparate zur Sichtmessung auf hoher See von Schiffen aus unmöglich. Ferner sind die Messungen abhängig vom Stand der Sonne und sollen möglichst so vorgenommen werden, daß die Sonne im Rücken des Beobachters steht, damit nicht durch in den Sichtmesser einfallendes Licht die Trübung der geeichten Mattgläser verändert wird. Es kommt hinzu, daß zu den Messungen das menschliche Auge benutzt wird, und sich so verschiedene Resultate ergeben können, je nachdem ob das Auge ausgeruht oder vorher stark angestrengt wurde. Als größter Nachteil ist aber zu erwähnen, daß mit den Wigandschen Apparaten nur eine Sichtmessung am Tage möglich ist, während in der Nacht, wo ja nur die Anvisierung einer künstlichen Lichtquelle in Frage kommt, die Apparate infolge Halobildung versagen. Gerade dieser letzte Punkt ist aber heute bei dem immer stärker werdenden Nachtflugverkehr von grundlegender Bedeutung; kommt es doch hier darauf an, besonders die Bodensicht auf Flugplätzen auch in der Nacht zu messen, um die Landung von Flugzeugen durch entsprechende Flugplatzbeleuchtung zu sichern.

Es waren besonders diese letzten beiden Punkte, die mich vor etwa 1½ Jahren[1]) veranlaßten, einen objektiven Sichtmesser zu bauen, bei dem das Auge ausgeschaltet und Sichtmessungen sowohl am Tage als auch in der Nacht unabhängig von zusätzlicher Beleuchtung vorgenommen werden sollten. Das menschliche Auge läßt sich bei derartigen Messungen nur durch eine lichtelektrische Zelle ersetzen[1]), deren spektrale Empfindlichkeit mit der des menschlichen Auges übereinstimmt. Letzteres wurde erst in den letzten Jahren durch die Selensperrschichtzellen ermöglicht, deren spektrale Empfindlichkeitsverteilung so außerordentlich günstig sich durch das ganze sichtbare Spektrum erstreckt, daß es leicht möglich ist, sie durch Vorschalten eines geeignet dimensionierten Filterglases[2]) an die spektrale Augenempfindlichkeit weitgehend anzupassen. Das Prinzip des neuen Sichtmessers ist in der Figur wiedergegeben. Das Licht einer



Kinoprojektionslampe Q von 100 Watt geht über den Kondensator K_1 durch die Löcher einer rotierenden Lochscheibe U, durch einen weiteren Kondensator K_2 und das oben erwähnte Filter F zu einer Linse L_1, die es als möglichst paralleles Strahlenbündel verläßt. In einer Entfernung von 20 bis 50 m befindet sich ein Spiegel, der das Lichtbündel reflektiert, so daß es über die Linse L_2 auf die Selenphotozelle Z_2 fällt. Diese Zelle ist über einen Transformator T an einen Niederfrequenzverstärker V angeschlossen, in dessen Ausgang über einen Trockengleichrichter G ein möglichst empfindliches Galvanometer A eingeschaltet ist. Durch den Anschluß der Zelle Z_2 über den Transformator an den Verstärker und damit an das Meßinstrument A mißt letzteres nur die Intensität des auf die Zelle fallenden, durch die Lochscheibe intermittierend gemachten Lichtes. Der Ausschlag am Instrument ist bei konstanter Lichtquelle um so größer, je geringer die Trübung der Luftschicht auf dem zweimal vom Licht durchlaufenen Weg zwischen den Linsen L_1 bzw. L_2 und dem Spiegel, d. h. je besser die Sicht auf dieser Strecke ist, und zwar unabhängig davon, ob die Messung bei Tage, wenn eine zusätzliche kontinuierliche Beleuchtung herrscht oder bei Nacht, wenn jede zusätzliche Beleuchtung fehlt, vorgenommen wird. Da durch die Kombination der Selenphotozelle mit dem Filter F die spektrale

1) DRP. angemeldet am 10. September 1932.

1) Es sei hier auf Arbeiten von L. W. Pollak u. W. Gerlich, Gerlands Beitr. z. Geophys. **35**, 55, 1932 und **37**, 271, 1932 hingewiesen, in denen auf andere Weise eine lichtelektrische Sichtmessung angestellt wird.

2) L. Bergmann, Physik. Zeitschr. **34**, 227, 1933.

Empfindlichkeitsverteilung der ganzen Meßvorrichtung derjenigen des menschlichen Auges weitgehend angeglichen ist, so erfolgt die Sichtmessung in spektraler Beziehung wie mit dem Auge. Um nun bei den Messungen Schwankungen der Lichtquelle Q, der Umlaufsfrequenz der Lochscheibe U und der Verstärkung V auszuschalten, ist die Meßanordnung als Nullmethode ausgebildet. Aus dem Hauptlichtbündel wird durch eine halbdurchlässig versilberte Glasplatte S ein Teil des Lichtes abgezweigt und über ein Objektiv O mit Irisblende I auf eine Photozelle Z_1 konzentriert. Diese Zelle ist im Gegensinne zur Zelle Z_2 über den Transformator T ebenfalls an den Verstärker angeschlossen. Die Messung geht nun so vor sich, daß die Irisblende I soweit geöffnet oder zugezogen wird, bis der Ausschlag am Meßinstrument auf Null zurückgeht. Dann gibt die Stellung der Irisblende ein Maß für die Sicht auf der Luftstrecke, die vom Lichtstrahl durchlaufen wird.

Wie die ersten Versuche mit einer solchen Apparatur[1]) zeigten, ist die Empfindlichkeit der Anordnung gegen geringe Trübungsschwankungen außerordentlich groß. Es ist natürlich notwendig, die Apparatur zu eichen und an die bisher gebräuchlichen Sichtwerte anzugleichen. Derartige Messungen sind zur Zeit im Gang. Grundsätzlich ist zu der Apparatur noch folgendes zu sagen: Mit der Anordnung wird natürlich die durch Trübung der Luft, Schlierenbildung usw. bedingte Sicht nur auf der verhältnismäßig kurzen Strecke zwischen Apparat und Spiegel gemessen. Das ist aber in gewisser Beziehung gerade ein Vorteil, da man die Apparatur z. B. auch auf Schiffen, auf denen größere Strecken zur Sichtmessung nicht zur Verfügung stehen, einbauen kann. Ebenso ist die Anordnung sicher zur Bestimmung der Bodensicht auf Flugplätzen verwendbar und sie kann hier z. B. ohne weiteres so ausgestaltet werden, daß bei Verschlechterung der Sicht auf einen bestimmten Wert ein an Stelle des Meßinstrumentes eingebautes Relais betätigt wird, sei es zur Inbetriebsetzung einer Signalanlage oder zur automatischen Einschaltung der notwendigen Flugplatzbeleuchtung. Wie weit andererseits eine Extrapolation der auf der kurzen Strecke gemessenen Sichtwerte auf große Entfernungen möglich ist, muß natürlich noch untersucht bzw. aus der Erfahrung ermittelt werden.

1) Der Firma Arthur Pfeiffer (Wetzlar) bin ich für die Herstellung der Versuchsapparatur zu Dank verpflichtet. Die genannte Firma wird auch, wenn sich die Apparatur in der Praxis bewährt, ihre Herstellung übernehmen.

Harald Straubel (Jena), Temperaturkoeffizient, Schwingungsform und Amplitude piezoelektrischer Oszillatoren. Mit Tafel III.

Es sind seit längerer Zeit Verfahren bekannt, den Temperaturkoeffizienten (T.K.) piezoelektrischer Oszillatoren für gewisse enge Temperaturbereiche verschwindend klein zu machen.[1]) Die Methoden, die sich dabei stets auf die mehr oder weniger feste Koppelung zweier Schwingungen des Kristalles stützen, bestehen in einer geeigneten Wahl der Dimensionsverhältnisse. Außer der Gültigkeit für einen engen Temperaturbereich besitzen diese Verfahren aber noch den Nachteil, daß die Herstellung einer bestimmten Welle mit einer Temperaturunempfindlichkeit in einem gewählten Bereich nur experimentell mit einem sehr großen Zeitaufwand erreicht werden kann. Gerade für bewegliche, den Witterungseinflüssen ausgesetzte Sender ist es aber wichtig, Steuerkristalle mit kleinem T.K. in einem möglichst großen Bereich zu besitzen. Auch bei der Verwendung in Rundfunksendern braucht dann der Thermostat nur eine entsprechend geringere Regelgenauigkeit aufzuweisen.

Die bisher für Oszillatoren hoher Frequenzen hauptsächlich verwendeten Platten lagen mit ihrer Ebene parallel zur elektrischen und optischen Achse. Sie hatten den Nachteil, einen sehr erheblichen (positiven) T.K. zu besitzen. Dieser T.K. ist infolge seiner Größe nicht durch Dimensions- und Dichteänderungen zu erklären, aber auch nicht durch einen positiven T.K. der Elastizitätskoeffizienten. Er entsteht vielmehr durch einen sehr hohen negativen T.K. eines Elastizitätskoeffizienten, der in die Frequenzformel mit negativem Vorzeichen eingeht. Der Verfasser fand nun, daß bei Drehung der oben erwähnten Platten um 180° um die X-Achse (elektrische Achse) der T.K. beliebig dimensionierter Oszillatoren zweimal sein Vorzeichen wechselt[2]). Fig. 1 zeigt den experimentell ermittelten Verlauf[3]). Danach können einfach durch Wahl der Schnittrichtung T.K. unter 1×10^{-6}/° C erreicht werden, wenn auch wegen des steilen Nulldurchganges im linken Quadranten hohe Anforderungen an die Orientierung der Platten gestellt werden müssen. Der Vorteil dieser neuen Kristalle liegt darin, daß der kleine T.K. seinen Wert in einem weiten Temperaturbereich beibehält (bisher untersucht 20–80° C).

Um einen Überblick über die Schwingungsverhältnisse dieser Oszillatoren zu bekommen,

1) F. R. Lack, Proc. Inst. Rad. Eng. **17**, 1123, 1929; E. Giebe und A. Scheibe, Zeitschr. f. Hochfrequenztechnik **35**, 165, 1930; **41**, 83, 1933; Annalen **18**, 417, 1933.

2) Ende 1932.

3) R. Bechmann, Die Naturwiss. **21**, 752, 1933.

wurden Platten aus den beiden Schnittrichtungen mit dem T.K. Null nach einem schon früher angegebenen Verfahren untersucht[1]). Da die elektrische Achse in der Plattenebene lag, müßten diese Kristalle Scherungsschwingungen ausführen. Die Beobachtung (senkrecht zur Richtung der Scherungsschwingungen) zeigt aber das Auftreten von Nebenschwingungen,

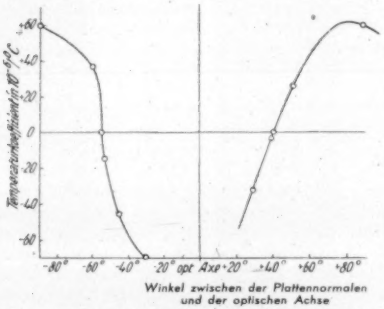


Fig. 1. Temperaturkoeffizient in Abhängigkeit von der Schnittrichtung.

welche hier allein untersucht wurden. Aus den Fig. 2 und 3 ist ersichtlich, daß die Schwingungen im positiven und negativen Quadranten voneinander gänzlich verschieden sind. Auf der negativen Seite entstehen Knotenlinien, die zur elektrischen Achse und zur Y-Z-Ebene symmetrisch sind. Auf der positiven Seite besteht eine Symmetrie nur noch zur Y-Z-Ebene.

Mit derselben Beobachtungsmethode können auch die Amplituden der Oszillatoren ermittelt werden. Wird der Gangunterschied im Interferometer so eingestellt, daß die Kristallplatte im Ruhezustande dunkel (schwarz) erscheint, so werden die senkrecht zur Plattenebene bewegten Stellen eine Aufhellung erfahren. Diese Aufhellung muß je nach der Amplitude Maxima und Minima zeigen. Eine vollständige Verdunklung kann im Schwingungszustande nicht mehr eintreten. Fig. 4 zeigt die Oszillatorfläche bei verschieden starker Anregung. Zunächst erscheint nur eine Aufhellung innerhalb der Knotenlinien. Die Knotenlinien sind noch ziemlich breit und nicht sehr scharf begrenzt. Dann tritt innerhalb des hellen Fleckes ein dunklerer Fleck auf. Bei noch stärkerer Erregung erscheint schließlich in der Mitte ein weiterer dunkler Fleck, während der erste Fleck sich als dunkler Ring immer mehr an die umgrenzenden Knotenlinien anlegt.

Die an einer bewegten Stelle beobachtete Helligkeit ergibt sich durch Integration der in einer Kristallschwingungsperiode durchlaufenen Intensitäten. Da die Frequenz des Lichtes wesentlich größer als die Kristallfrequenz ist, erhält man genügend genau:

$$E = a^2 \left| 1 + \cos \frac{2\pi x_0}{\lambda} \cdot I_0 \left(\cos \frac{2\pi b}{\lambda} \right) \right| .$$

Darin ist:

a die Amplitude der interferierenden Lichtstrahlen,
b die mechanische Amplitude,
λ die Lichtwellenlänge,
$x_0 + b \cdot \cos(\omega t)$ der momentane Gangunterschied,
x_0 der Gangunterschied bei ruhendem Oszillator,
$\omega = 2\pi\nu$ die Kreisfrequenz des Oszillators,
I_0 die Besselsche Funktion.

In Fig. 5 sind die Verhältnisse aufgetragen für einen eingestellten Gangunterschied $x_0 = \frac{\lambda}{2}$. Danach gibt es für bestimmte Amplituden Maxima und Minima der Helligkeit. Betragen die Amplituden ein Vielfaches der Lichtwellenlänge, so werden die Helligkeitsunterschiede immer geringer.

Mit dieser Beobachtungsmethode wurden nun die Amplituden eines der oben erwähnten Oszillatoren gemessen. Als Lichtquelle diente die gelbe Heliumlinie 5875,6. Der Kristall wurde immer stärker angeregt, und beim Erscheinen eines neuen Helligkeitsminimums mittels eines Einfadenelektrometers die am Kristall liegende Wechselspannung gemessen. Es ergab sich, daß die Amplitude nicht linear mit der Spannung wächst. Obgleich man sich in dem Auftreten des ersten dunklen Fleckes leicht täuschen kann, war der Beobachtungsfehler

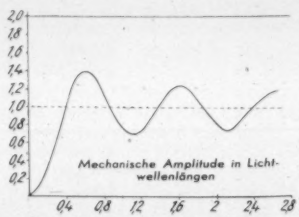


Fig. 5. Zusammenhang zwischen mechanischer Amplitude und Lichtintensität bei Beobachtung im Interferometer.

nicht größer als ± 10 Proz., bezogen auf die gemessene Wechselspannung. Bei dem verwendeten Kristall erschien der erste dunkle Fleck bei 22,3 V, der zweite bei 49,0 V, während bei Annahme eines linearen Zusammenhanges zwischen Spannung und Amplitude der zweite

1) H. Straubel, Physik. Zeitschr. **34**, 894, 1933.

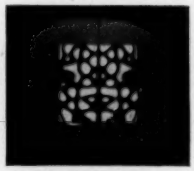


Fig. 2. Kristall aus dem positiven Quadranten 21,0 × 21,2 mm, Dicke 3 mm, 825 kHz.

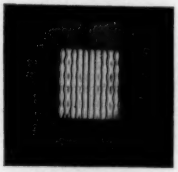


Fig. 3. Kristall aus dem negativen Quadranten, 18,4 × 19,4 mm, Dicke 2,2 mm, 747 kHz.

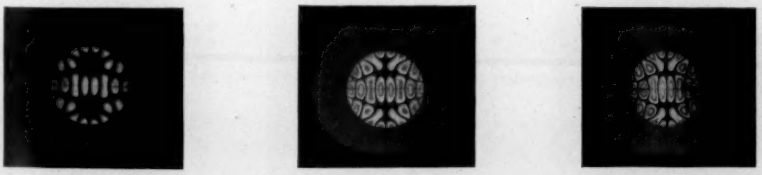


Fig. 4. Kristall bei verschieden starker Anregung. ⌀ 21 mm, 555 kHz.

Fleck bei 42,4 V erscheinen müßte. Die gemessene Amplitude betrug bei einer Dicke des Oszillators von 0,3 cm 6,56 bzw. $12{,}46 \times 10^{-5}$ cm.[1]) Beobachtet wurden die Amplituden an den beiden größten Aufhellungsstellen in der Mitte des Kristalles.

Der Firma Carl Zeiß bin ich für die Bereitstellung eines Interferenzkomparators und die Anfertigung der Kristalle zu großem Dank verpflichtet.

1) K. Bücks und H. Müller, Zeitschr. f. Phys. 84, 75, 1933, geben nicht die zugehörige Wechselspannung an.

Walter Wessel (Jena), Zur mathematischen Behandlung des elektrostatischen Feldes in Isolatoren.

Die Bestimmung des elektrostatischen Feldes aus der Verteilung seiner natürlichen Quellen („wahre Ladungen") bei Gegenwart von dielektrischen Körpern führt man gewöhnlich auf die Lösung der Laplaceschen Gleichung unter den Grenzbedingungen der Stetigkeit der tangentiellen Feldstärke $\mathfrak{E}_{\text{tang}}$ und der normalen Verschiebung $\mathfrak{D}_{\text{norm}}$ an Trennflächen zurück. Die direkte Lösung eines „Randwertproblems" ist aber fast immer mathematisch schwierig; außerdem ist der Vektor $\mathfrak{D}$ bekanntlich eigentümlich schwer aufzufassen, wohl weil man in $\mathfrak{E} = \mathfrak{D} - 4\pi\mathfrak{P}$ für $\mathfrak{D}$ eine vorgegebene, nicht erst wieder durch $\mathfrak{E}$ bestimmte Größe erwarten möchte. Wir möchten einmal darauf hinweisen, daß diese Schwierigkeiten großenteils ihren Grund darin haben, daß man eine typische Integralgleichung künstlich durch ein Randwertproblem ersetzt, und daß man allgemeiner und in einer physikalisch viel leichter einzusehenden Weise ohne Einführung von $\mathfrak{D}$ zum Ziele gelangt, wenn man das Problem unmittelbar als Integralgleichung vorlegt und auflöst[1]).

1. Problemstellung.

Ein Dielektrikum besteht aus Molekülen, die sich unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes $\mathfrak{E}$ polarisieren bzw. richten, derart, daß ein Volumelement $d\tau$ des Körpers ein elektrisches Moment

$$d\mathfrak{m} = \varkappa \mathfrak{E} d\tau \tag{1}$$

annimmt ($\varkappa$ = Polarisierbarkeit). Ein Dipol vom Momente $d\mathfrak{m}$ erzeugt in einem Aufpunkte P ein Potential $V_P = -d\mathfrak{m}\,\text{grad}_P \frac{1}{r}$, der ganze Körper daher ein Potential

$$V_P = -\int d\mathfrak{m}\,\text{grad}_P \frac{1}{r} = \int d\mathfrak{m}\,\text{grad}_Q \frac{1}{r} \tag{2}$$

(„Quellpunktsdifferentiation"). Das Gesamtfeld setzt sich zusammen aus dem von den wahren Ladungen herrührenden, als bekannt anzusehenden Felde V_0 und dem von dem Dielektrikum erzeugten, aus (1) und (2) zu berechnenden; es gilt

$$V_P = V_0 + \int \varkappa \mathfrak{E}_Q \text{grad}_Q \frac{1}{r} d\tau\,. \tag{3}$$

Der Sinn dieser wohlbekannten Formel ist ganz klar, besonders weil hier V_0 tatsächlich vorgegeben ist. Wir rechnen sie noch folgendermaßen um. Das Feld $\mathfrak{E}$ leitet sich selbst aus V ab, gemäß

$$\mathfrak{E} = -\,\text{grad}\, V\,; \tag{4}$$

es ist also

$$\left.\begin{aligned} V_P &= V_0 - \int \varkappa \,\text{grad}_Q V_Q \text{grad}_Q \frac{1}{r} d\tau \\ &= V_0 - \int \varkappa V_Q \text{grad}_Q \frac{1}{r} d\mathfrak{f} \\ &\quad + \int V_Q \left(\text{grad}_Q \varkappa,\, \text{grad}_Q \frac{1}{r}\right) d\tau\,, \end{aligned}\right| \tag{5}$$

letzteres nach dem Gaußschen Satze. Das Oberflächenintegral ($d\mathfrak{f}$) ist zu erstrecken über die Flächen, an denen sich $\varkappa$ sprungweise ändert, und über eine kleine Hilfskugel, die die Singularität im Aufpunkte umschließt. Liegt der Aufpunkt nicht selbst auf einer Sprungfläche von $\varkappa$, so liefert diese Kugel den Beitrag

$$\int \varkappa V_Q \text{grad}_Q \frac{1}{r} d\mathfrak{f} = 4\pi \varkappa_P V_P \tag{6}$$

und (5) nimmt mit Einführung der Dielektrizitätskonstanten

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\varkappa \tag{7}$$

die Gestalt

$$\left.\begin{aligned} V_P = \frac{1}{\varepsilon_P}\Bigg| V_0 &+ \frac{1}{4\pi} \sum' \int (\varepsilon_Q - \varepsilon'_Q) V_Q d\Omega \\ &+ \frac{1}{4\pi} \int V_Q \left(\text{grad}\,\varepsilon,\, \text{grad}\,\frac{1}{r}\right) d\tau \Bigg| \end{aligned}\right| \tag{8}$$

an. Die Glieder der Summe $\sum$ sind die verschiedenen Unstetigkeitsflächen von $\varkappa$ bzw. ε. Wir haben $d\Omega$ für $-\,\text{grad}\,\frac{1}{r}\,d\mathfrak{f}$ geschrieben; das ist der räumliche Winkel, unter dem das Flächenelement $d\mathfrak{f}$ am Orte Q vom Aufpunkte P gesehen

1) Man kann natürlich auch von dem Randwertproblem ausgehend diese Integralgleichung oder eine entsprechende für die „freien Ladungen" gewinnen; so v. Mises in der 7. Auflage des „Riemann-Weber" (Braunschweig 1927) 2. Band, X. Kapitel § 2 im magnetostatischen Falle zur Führung des Existenzbeweises. Daselbst auch weitere mathematische Einzelheiten, insbesondere der Beweis für die Unlösbarkeit der homogenen Gleichung, die wir hier der Kürze halber übergehen.

erscheint. Bei dieser Schreibweise bedeutet ε die Dielektrizitätskonstante auf der dem Aufpunkte zugewandten, ε' die auf der abgewandten Seite der Trennfläche.

Liegt der Aufpunkt in einer Sprungfläche von $\varkappa$, so daß die Hilfskugel zur einen Hälfte in ein Medium mit ε, zur andern in eines mit ε' eintaucht, so ergibt sich statt (6)

$$\int \varkappa V_Q \operatorname{grad}_Q \frac{1}{r}\, d\tau = 2\pi(\varkappa_P + \varkappa'_P) V_P \qquad (9)$$

und statt (8)

$$V_P = \frac{2}{\varepsilon+\varepsilon'}\left\{V_0 + \frac{1}{4\pi}\sum\int(\varepsilon_Q - \varepsilon'_Q)V_Q d\Omega + \frac{1}{4\pi}\int V_Q\left(\operatorname{grad}\varepsilon,\ \operatorname{grad}\frac{1}{r}\right)d\tau\right\}. \qquad (10)$$

2. Diskussion.

Wir beschränken uns zur Abkürzung der Formeln auf homogene Dielektrika (grad $\varepsilon = 0$) und eine einzige Sprungfläche von ε. Der Fall mehrerer Trennflächen bietet keine neuen Schwierigkeiten; auch inhomogene Dielektrika sind grundsätzlich in der Theorie mit einbegriffen, lassen aber die nachfolgende Behandlung in zwei Schritten nicht zu. Formeln (8) und (10) vereinfachen sich unter den gemachten Voraussetzungen zu

$$V_P = \frac{V_0}{\varepsilon_P} + \frac{\varepsilon-\varepsilon'}{4\pi\varepsilon_P}\int V_Q d\Omega. \qquad (I)$$

$$V_P = \frac{2V_0}{\varepsilon+\varepsilon'} + \frac{1}{2\pi}\frac{\varepsilon-\varepsilon'}{\varepsilon+\varepsilon'}\int V_Q d\Omega. \qquad (II)$$

Wir betrachten zunächst die zweite Gleichung. Sie ist folgendermaßen zu verstehen: man wähle einen Punkt P auf der Trennfläche der Dielektrika und blicke von dort unter dem räumlichen Winkel $d\Omega$ nach einem Punkte Q, ebenfalls auf der Fläche; bilde mit dem dortigen Werte V_Q von V das Produkt $V_Q d\Omega$ und summiere es über alle Winkel um P. Das Resultat, auf der rechten Seite von (II) eingesetzt, soll V im Punkte P liefern. Man beachte, daß sich alles in zwei Koordinaten abspielt, da sowohl P wie Q auf der Fläche liegen.

Eine Gleichung von diesem, dem physikalischen Probleme offenbar sehr angemessenen Typ ist wohlbekannt als lineare, homogene Integralgleichung, und eine solche ist nun im allgemeinen auch mathematisch etwas viel Einfacheres, als die partielle Differentialgleichung, auf deren Lösung man herkömmlicherweise ausgeht. Die Lösung einer inhomogenen Integralgleichung ist nämlich erstens eindeutig und zweitens methodisch konstruierbar. Dank der ersten Eigenschaft entgeht man ganz den unbequemen Randbedingungen für $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{D}$, deren Befriedigung in der gewöhnlichen Theorie bekanntlich die Hauptschwierigkeit darstellt; sie sind hier mit Aufstellung der Lösung von selbst erfüllt. Dank der zweiten ist die Lösung auch in etwas schwierigeren Fällen wenigstens grundsätzlich und näherungsweise zu erhalten, während es für die Integration der Laplaceschen Gleichung keine allgemeine Methode gibt. Die Lösung erfolgt einfach durch Iteration, d. h. man setzt in erster Näherung

$$V^{(1)} = \frac{2V_0}{\varepsilon+\varepsilon'}, \qquad (11')$$

geht damit unter das Integral und findet in zweiter Näherung

$$V^{(2)} = V^{(1)} + \frac{1}{2\pi}\frac{\varepsilon-\varepsilon'}{\varepsilon+\varepsilon'}\int V^{(1)} d\Omega \qquad (11'')$$

und so fort. Die entstehende sogenannte Neumannsche Reihe stellt, wenn sie konvergiert, die Lösung wirklich dar[1]). An der Konvergenz ist in den realisierbaren Fällen kaum zu zweifeln, denn man ahmt ja mit diesem Verfahren unmittelbar den physikalischen Vorgang nach.

Wenn die Lösung von (II), d. h. das Potential längs der Trennfläche, bekannt ist, findet man die vollständige Lösung des Problems, d. h. das Potential in einem beliebigen Aufpunkte, indem man V aus (II) rechter Hand in (I) einsetzt. Gleichung (I) ist also keine Integralgleichung mehr, sondern spricht nur eine Quadratur aus.

Ganz besonders einfach wird die Sache bei Zylindersymmetrie, d. h. wenn das Potential von einer Raumrichtung aus Symmetriegründen nicht abhängt. Man wähle dann zur Bestimmung von $d\Omega$ einen Polarwinkel ϑ und ein Azimut φ zu der ausgezeichneten Richtung als Achse. Dann wird in (I) und (II) einfach

$$\int V d\Omega = \int d\varphi \int_0^\pi \sin\vartheta\, d\vartheta\, V(\varphi) = 2\int V d\varphi, \qquad (12)$$

d. h. die Oberflächenintegrale reduzieren sich auf Randintegrale.

3. Brechung der Kraftlinien.

Die Kenntnis der Randbedingungen, deren Benutzung wir hier vermieden haben, ist oftmals nützlich für qualitative Betrachtungen über den Feldverlauf; wir wollen daher noch kurz zeigen, wie man sie bei dieser Form der Darstellung folgern kann. Die Stetigkeit von

1) Vgl. a. a. O. Band 1.

V an Trennflächen, aus der sich die Stetigkeit von $\mathfrak{E}_{\text{tang}}$ ergibt, erschließt man am leichtesten aus (3). Das Volumintegral ist nämlich stetig, weil die Umgebung des Aufpunktes nur einen unendlich kleinen Beitrag liefert. — Die Stetigkeit von $\varepsilon \frac{\partial V}{\partial n}$, das heißt von $\mathfrak{D}_{\text{norm}}$, folgt aus (I), wenn man diese Formel

$$\varepsilon_p V_p = V_0 - \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_a}{4\pi} \int V \left(\operatorname{grad} \frac{1}{r}\, d\mathfrak{f}\right) \quad (13)$$

schreibt (ε_i, ε_a Dielektrizitätskonstanten außen und innen in der Normalenrichtung, ohne Bezug auf den Aufpunkt), denn rechter Hand steht außer V_0 das Potential einer Doppelschicht, deren Normalableitung bekanntlich nicht springt.

4. Anwendungen.

Zur Erläuterung folge die Behandlung von einigen der bekannten, streng lösbaren Fälle. Bei diesen hochsymmetrischen Problemen, deren Lösung man zum großen Teile raten kann, ist die allgemeine Methode natürlich etwas schwerfällig; der Vorteil ist eben, daß man nicht zu raten braucht. Übrigens ist in den nachfolgenden Beispielen die Integralgleichung (II) leicht zu lösen, und die Mühe liegt lediglich bei der Quadratur (I).

a) Eine Punktladung $\left(V_0 = \frac{e}{r}\right)$ in Luft gegenüber einem dielektrischen Halbraume (ε). Die Trennfläche ist eben, und da von einem in einer Ebene gelegenen Punkte jedes Element der Ebene unter dem Gesichtswinkel Null erscheint, verschwindet in (II) das Integral, d. h. die Neumannsche Reihe bricht ab, und man erhält direkt

$$V_p = \frac{2}{\varepsilon + 1} V_0 . \quad (14)$$

Dies in (I) eingesetzt, ergibt für einen Punkt im Innern des Dielektrikums ($\varepsilon_p = \varepsilon$, $\varepsilon' = 1$)

$$V_p = \frac{e}{\varepsilon r} + \frac{e}{2\pi\varepsilon} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \int \frac{d\Omega}{r_Q} , \quad (15')$$

für einen Punkt im Luftraume ($\varepsilon_p = 1$, $\varepsilon = 1$, $\varepsilon' = \varepsilon$)

$$V_p = \frac{e}{r} + \frac{e}{2\pi} \frac{1 - \varepsilon}{1 + \varepsilon} \int \frac{d\Omega}{r_Q} . \quad (15'')$$

Das Integral $\int \frac{d\Omega}{r_Q}$ in (15') ergibt $\frac{2\pi}{r}$, wobei r der Abstand des Aufpunktes von der Ladung e ist; dasjenige in (15'') hat natürlich denselben Wert, wobei nur die Ladung scheinbar hinter der Fläche (r') sitzt. Setzt man das ein, so erhält man die bekannten Formeln

$$V_p = \frac{e}{r} \frac{2}{\varepsilon + 1} \quad (16')$$

und

$$V_p = \frac{e}{r} - \frac{e}{r'} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} . \quad (16'')$$

Das Integral $\int \frac{d\Omega}{r_Q}$ erhält man wie folgt. Nennt man a das Lot von e, z das Lot von P auf die Trennfläche und ϱ den Abstand ihrer Fußpunkte, und zählt man zwei Winkel ϑ, φ um z, so wird

$$r_Q = \sqrt{(a^2 + \varrho^2) + 2\varrho z \operatorname{tg}\vartheta \cos\varphi + (z \operatorname{tg}\vartheta)^2} .$$

Man substituiere hier

$$\sqrt{\varrho^2 + a^2} = h \cos\chi/2, \quad z = h \sin\chi/2, \quad q = \varrho/\sqrt{a^2 + \varrho^2}$$

und führe $\eta = 2\vartheta$ als neue Variable ein; es ergibt sich

$$\int \frac{d\Omega}{r_Q} = \frac{1}{2\sqrt{2}h} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \frac{\sin\eta\, d\eta}{\sqrt{1 + \cos\chi\cos\eta + q\sin\chi\sin\eta\cos\varphi}} .$$

Mit der weiteren Substitution

$$\cos\chi = k\cos\psi, \qquad q\sin\chi = k\sin\psi$$

wird

$$\cos\chi\cos\eta + q\sin\chi\sin\eta\cos\varphi = k\cos\eta' ;$$

schließlich denke man sich das Koordinatensystem so gedreht, daß

$$\sin\eta\, d\varphi\, d\eta = \sin\eta'\, d\varphi'\, d\eta'$$

wird; dann wird das Integral ausführbar.

b) Eine dielektrische Kugel (Radius r) im homogenen Felde. Das Integral in (11'') wird hier, wenn ϑ_p der Winkel des Fahrstrahls vom Aufpunkt zum Kugelzentrum gegen die Feldrichtung ist, auf Grund einer geometrischen Betrachtung gleich

$$\int V^{(1)} d\Omega = \frac{2r}{\varepsilon + \varepsilon'} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} (\sin 2\vartheta \sin\vartheta_p \cos\varphi - \cos 2\vartheta \cos\vartheta_p) \sin\vartheta\, d\vartheta = \frac{4\pi}{3} \frac{r\cos\vartheta_p}{\varepsilon + \varepsilon'} = \frac{4\pi}{3} \frac{V_0}{\varepsilon + \varepsilon'} , \quad (17)$$

d. h. wieder proportional V_0. Daher wird die Neumannsche Reihe einfach eine geometrische:

$$V_p = \frac{2}{\varepsilon + \varepsilon'} V_0 \left\{ 1 + \frac{1}{3} \frac{\varepsilon - \varepsilon'}{\varepsilon + \varepsilon'} + \frac{1}{9} \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon'}{\varepsilon + \varepsilon'}\right)^2 + \cdots \right\} = \frac{3}{\varepsilon + 2\varepsilon'} V_0 . \quad (18)$$

Dies in (I) eingesetzt liefert die bekannten Formeln für das Feld im Außen- und Innenraum. Die Ausrechnung ist wieder etwas umständlich, bietet aber keine Integrationsschwierigkeiten. Man bekommt hier ein Bild von der Konvergenz der Neumannschen Reihe; sie ist, wie man sieht, auch für $\varepsilon = \infty$ noch ganz gut.

c) Zylinderkondensator, Kabel mit konzentrischen, dielektrischen Schichten usw. Das Potential ist vom Winkel um die Achse unabhängig,

und in (12) erhält man bei der Integration über die außerhalb der betrachteten gelegenen Trennflächen $2\int_0^{2\pi} V d\varphi = 4\pi V$, über die betrachtete selber $2\int_0^{\pi} V d\varphi = 2\pi V$ und über alle inneren Null, weil jeder Winkel hin und zurück durchlaufen wird. Formel (10) wird dann

$$\varepsilon_i' V_i = V_{0i} + \sum_{k>i} (\varepsilon - \varepsilon')_k V_k , \qquad (19)$$

d. h. die Integralgleichung reduziert sich auf ein System von gewöhnlichen linearen Gleichungen für die Oberflächenpotentiale. Zu ihrer Auflösung bilde man (19) für zwei benachbarte Trennflächen i und $i-1$, getrennt durch ein Medium mit ε_i, und subtrahiere (in dieser Form); es ergibt sich

$$V_i - V_{i-1} = \frac{V_{0i} - V_{0i-1}}{\varepsilon_i} . \qquad (20)$$

Da das unabhängig von den Dielektrizitätskonstanten diesseits von $i-1$ und jenseits von i ist, folgert man, daß die Potentialdifferenz bei beliebig vielen Zwischenmedien eine Summe von Termen der Form (20) ist.

Jena, Theoretisch-physikalisches Seminar der Universität.

ABHANDLUNGEN.

Über eine blendenlose Universalkammer zur Dosismessung von Röntgenstrahlen.

Von Robert Jaeger.

Die heute üblichen Kleinkammern von Fingerhut- oder Kugelform zeigen, soweit sie eine möglichst große Wellenlängenunabhängigkeit anstreben, in Abhängigkeit von der Strahlenhärte (Halbwertschicht in mm *Cu*) eine Empfindlichkeit, die etwa den in Abb. 1 angedeuteten

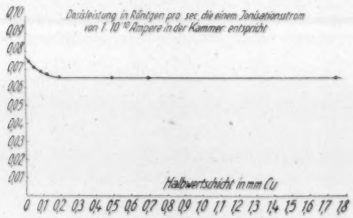


Abb. 1. Dosisleistung in Röntgen pro sec, die einem Ionisationsstrom von $1 \cdot 10^{-10}$ Amp. in der Kammer entspricht.
Eichkurve einer Kleinkammer (Fingerhutkammer) mit etwa 0,5 mm dicker Kohlenwand.

Verlauf hat. Als Empfindlichkeit ist diejenige Dosisleistung in Röntgen pro sec aufgetragen, die in der Kammer einen Ionisationsstrom von 10^{-10} Ampere hervorruft. Wie man sieht, besteht Härteunabhängigkeit bis herab zu etwa 0,2 mm *Cu* HWS. Geht man aber weiter zu weicheren Strahlen, so wird die Kammer immer unempfindlicher. Diese Empfindlichkeitsabnahme wird durch Absorption in der Kammerwand verursacht[1]).

1) R. Jaeger, Strahlenther. **30**, 567, 1928.

Mit einer solchen Kammer lassen sich somit Halbwertschichtmessungen inhomogener Strahlen, wie sie praktisch benötigt werden, für weichere Strahlen als 0,1 mm *Cu* HWS. nicht mehr ausführen. Damit wird auch die Dosismessung selbst unsicher, da man ja zur Einsetzung des richtigen Eichwerts die Halbwertschicht kennen muß.

Soll die Eichkonstante der Kammer nach weichen Strahlen hin konstant verlaufen, so würde aus Obigem die Wahl einer möglichst dünnen Kammerwand folgen. Da es aber technisch schwierig ist, eine Kammerhülle von gleichmäßiger Dicke aus ganz dünnem Material ohne stützenden Aufbau herzustellen, gelangten frühere Autoren zu einer Kammer mit dünnem Eintrittsfenster etwa aus Zellophanfolie mit metallener Tragekonstruktion. Die letztere mußte aber zur Wahrung der Härteunabhängigkeit der Kammer vor Röntgenstrahlung geschützt werden, so daß vor das Kammerfenster eine Bleiblende gesetzt werden mußte. Dadurch geht natürlich die Richtungsunabhängigkeit der Kleinkammer verloren. Zu den Kammern dieser Art gehört die sog. Topfkammer nach Küstner[1]), bei der der einfallende Strahl auf eine Platte aus „Luftwändematerial" (Kohle) im Sinne von Fricke-Glasser[2]) auffällt und dann von einer dahinterliegenden Schicht aus schwereren Metallen (Kupfer und Blei) absorbiert wird. Ein anderer Kammertyp, der ebenfalls von Küstner[3]) stammt, wird als Löffelkammer

1) Küstner, Strahlenther. **27**, 124, 1927; Fortschr. Röntgenstr. **40**, H. 4, S. 603.
2) Fricke u. Glasser, Fortschr. Röntgenstr. **33**, 248, 1925; Zeitschr. f. Phys. **29**, 374, 1924.
3) Küstner, Strahlenther. **44**, 759, 1932.

bezeichnet. Diese Kammer hat ebenfalls eine Eintrittsblende aus Blei und ist dadurch charakterisiert, daß der Strahl in der Kammer selbst nur dünnwandiges Material durchsetzt.

Werden solche Kammern mit dünnem Fenster ohne weiteres bei härteren Strahlen verwendet, so tritt folgender Fehler auf: die Blendenelektronen[1]), die hauptsächlich am Rande der Bleiblende ausgelöst werden, durchschlagen die dünne Zellophanfolie und rufen im Innern der Kammer eine zusätzliche Ionisation hervor. Versuche mit Strahlen bis 500 kV zeigten, daß dieser Fehler sehr groß werden kann[2]). Wenn der Fehler innerhalb der praktisch erträglichen Grenzen bleiben soll, muß man, wie Küstner[1]) gezeigt hat, bei zunehmender Strahlenhärte für das Eintrittsfenster Folien von zunehmender Dicke verwenden. Jede Foliendicke ist also nur über ein begrenztes Spektralbereich zu verwenden.

Kammern mit vorwiegend zu dünnen Wänden weisen einen zweiten Fehler auf, auf den Albrecht[3]) bei Messungen an Gammastrahlung zuerst aufmerksam machte und der für harte Röntgenstrahlung von 500 kV von Herrmann und Jaeger untersucht wurde[4]). Er besteht in einem Ausfall von Wandelektronen, also in einer Verminderung der Ionisation.

Dieser Effekt wird am stärksten in Erscheinung treten, wenn man eine allseitig ganz dünnwandige Kammer mit einem engen, sie gerade noch einhüllenden Strahlenbündel belichtet. Er wird aber bei einem großen Strahlenbündel verhältnismäßig klein werden, weil dann die Kammer von einem ausreichend großen, bestrahlten Luftvolumen umgeben ist, aus welchem Elektronen in die Kammer hineingelangen. Wenn man dieses Luftvolumen zu einem Teil durch sog. Luftwändematerial ersetzt, gelangt man zu einem Kammertyp, der in Abb. 2 im Schnitt genauer wiedergegeben ist. Diese Kammer hat

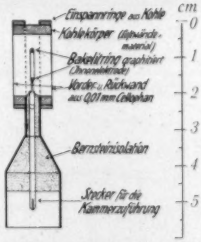


Abb. 2. Blendenlose Universalkammer.

[1]) H. Küstner, Strahlenther. **30**, 86, 1928.
[2]) H. Herrmann u. R. Jaeger, Fortschr. Röntgenstr. **48**, 59, 1933 (Kongr.-H.).
[3]) Albrecht, Strahlenther. **45**, 365, 1932.
[4]) H. Herrmann u. R. Jaeger, l. c.

keine Eintrittsblende, wird also voll bestrahlt. Die Seitenwände, die aus einem Kohlering bestehen, sind massiv, Vorder- und Rückwand bestehen aus 0,01 mm starkem Zellophan, das mit dem Faberstift Castell 6B graphitiert ist. Dieser Stift eignet sich nach Küstner[1]) für diesen Zweck besonders gut. Die Innenelektrode bildet ein dünner, ebenfalls mit dem Faberstift graphitierter Bakelitring.

Gegenüber anderen Kammern unterscheidet sich diese Kammer durch folgendes:

1. Vermeidung der Bleiblende und damit der Zusatzionisation durch Bleielektronen. Dadurch fällt ein Auswechseln des Fensters bei härteren Strahlen fort. Durch Fortfall des Bleischutzes wird die Kammer sehr viel kleiner.
2. Ein beträchtlicher Anteil der Wandelektronen wird durch die vollbestrahlte massive Seitenwand geliefert. Liegt vor und hinter dem Ein- bzw. Austrittsfenster eine genügend große Luftstrecke, so ist bis zu einer härteren Strahlung, die durch den Versuch ermittelt werden muß, kein Ausfall an Wandelektronen zu befürchten (vgl. Tabelle).

Tabelle.
Anschluß der blendenlosen Universalkammer UK. an die große Faßkammer.

Nr.	Spannung in kV	Filter	HWS. in mm *Cu*	Große Faßkammer Röntgen pro sec	UK. mit $k = 0{,}132$ Röntgen pro sec	Abweichung in Proz.
1	40	ohne Filter	0,016	0,0492	0,0493	−0,2
2	50	o. F.	0,020	0,0848	0,0840	+0,9
3	60	o. F.	0,025	0,0840	0,0830	+1,2
4	70	o. F.	0,030	0,0845	0,0840	+0,5
5	80	o. F.	0,035	0,1146	0,1150	−0,5
6	90	o. F.	0,040	0,1075	0,1070	+0,5
7	100	1 mm *Al*	0,090	0,0855	0,0853	+0,2
8	130	3 mm *Al*	0,20	0,133	0,133	0
9	140	6 mm *Al*	0,31	0,0996	0,1005	−0,9
10	150	0,2 mm *Cu*	0,50	0,0865	0,0865	0
11	150	0,3 mm *Cu*	0,60	0,0996	0,1007	−1
12	150	0,5 mm *Cu*	0,70	0,0785	0,0780	+0,6
13	180	1 mm *Cu*	1,35	0,0628	0,0625	+0,5
14	185	0,5 mm *Cu*	0,98	0,139	0,139	0
15	190	2 mm *Cu*	1,78	0,0468	0,0455	+2,5

Eichung der Kammer. Die Prüfung der beschriebenen Kammer zeigte, daß sie in sehr weiten Grenzen wirklich härteunabhängig ist, dabei für harte Strahlen mehr und mehr richtungsunabhängig wird und somit als Universalkammer (UK.) anzusprechen ist. Zunächst wurde die Kammer an einer Stabilivoltanlage

[1]) H. Küstner, Ann. d. Phys. (5) **10**, 616, 1931.

mit einer gewöhnlichen Therapieröhre (AEG. T. III) zwischen 40 und 190 kV in der in der Reichsanstalt üblichen Weise mit einer großen Faßkammer geeicht. Die Kammer *UK* wurde dabei mit einem Elektrometer verbunden und die Entladungszeit t_R bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen verglichen mit derjenigen Entladungszeit t_U, die sich beim Anschluß eines Uranstandards an das Elektrometer ergab. Die Dosisleistung in Röntgen pro sec errechnet sich dann bekanntlich zu $D = \frac{k \cdot t_U}{t_R}$. Die Eichkonstante k war im vorliegenden Falle 0,132. Das Protokoll zeigt die Tabelle. Die Zahlen der Tabelle sind Mittelwerte von drei bis fünf Messungen. Um von dem Uranstandard der benutzten Meßanordnung unabhängig zu werden, bezieht man die Empfindlichkeit der Kammer auf einen bestimmten Ionisationsstrom. Da der Strom des bei der Eichung verwendeten Uranstandards $130{,}5 \cdot 10^{-12}$ A betrug, entsprechen einem Ionisationsstrom von 1×10^{-10} A in der Kammer $k/130{,}5 \cdot 10^{-2} = 0{,}10_1$ Röntgen pro sec. Die Eichpunkte sind in Abb. 3 aufgetragen, um zu zeigen, wie sie sich auf das ganze Spektralgebiet verteilen.

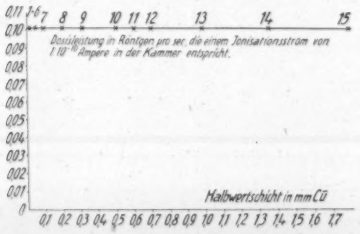


Abb. 3. Dosisleistung in Röntgen pro sec, die einem Ionisationsstrom von $1 \cdot 10^{-10}$ Amp. in der Kammer entspricht.
Eichkurve der blendenlosen Universalkammer UK. in dem Härtebereich von 0,016—etwa 18 mm *Cu* HWS.

Versuche mit Grenzstrahlen, über welche in anderem Zusammenhange später berichtet werden soll, ergaben, daß die Kammer auch bei Grenzstrahlen den gleichen Eichwert hat und wellenlängenunabhängig ist. Die durch Zellophanvorsatzfilter ermittelte Absorption des Kammerfensters betrug bei 6 kV Röhrenspannung erst rund 4 Proz.

Mit dieser Universalkammer kann man also ein Spektralgebiet von etwa 2 Å bis etwa 0,15 Å dosimetrieren, ohne eine Bleiblende oder das Eintrittsfenster auswechseln zu müssen. Außerdem beträgt der Durchmesser der Kammer nur etwas mehr als 2 cm, ist also um ein Vielfaches (drei- bis viermal) kleiner als der der Blendenkammern. Dadurch ist es möglich, die Kammer im gleichen Strahlenkegel mit einer anderen Kammer gleichzeitig zu bestrahlen, was für Vergleichsmessungen von praktischer Wichtigkeit ist. Eine Röntgenaufnahme, die bei 20 kV Röhrenspannung

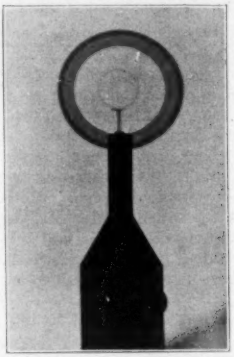


Abb. 4. Röntgenaufnahme der blendenlosen Universalkammer.

ausgeführt wurde (s. Abb. 4), zeigt anschaulich, wie röntgendurchsichtig die Kammer ist und läßt ihren inneren Aufbau deutlich erkennen.

Wie schon eingangs erwähnt wurde, muß man bei dieser Art Kammern wenigstens im Gebiet der weicheren Strahlen auf die Richtungsunabhängigkeit verzichten. Doch spielt

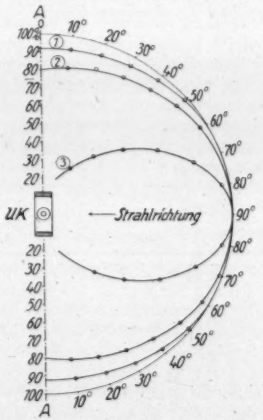


Abb. 5. Prüfung der Richtungsabhängigkeit der blendenlosen Universalkammer UK. bei verschiedenen Strahlenqualitäten.
① 120 kV, 1 mm *Cu*.
② 50 kV ohne Filter.
③ 6000 Volt ohne Filter (Grenzstahlröhre).

dieser Mangel gerade im weichen Gebiet meist keine Rolle, weil man es hier fast immer nur mit Strahlen bestimmter Richtung zu tun hat und die Streu- und Rückstrahlung zu vernachlässigen ist. In welcher Weise die Kammer aber bei zunehmender Strahlenhärte immer mehr richtungsunabhängig wird, zeigt Abb. 5. Hier ist die von der Kammer angezeigte Dosisleistung in Proz. der wirklich vorhandenen Dosisleistung in Abhängigkeit von der Einfallsrichtung im Polardiagramm dargestellt. Aus dieser Darstellung geht hervor, daß man bei weichen Strahlen die Kammer sorgfältig zum Strahlenbündel ausrichten muß, was aber auch bei allen anderen Grenzstrahlkammern stets erforderlich ist.

Die Arbeit wurde durch die sorgfältige Ausführung der Versuchskammern von dem technischen Sekretär, Herrn Emil Müller, aufs beste gefördert.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Universalkammer (UK.) beschrieben, die keine Bleiblende besitzt, also vollbestrahlt werden muß. Die Kammer hat einen Durchmesser von nur 2 cm. Dadurch ist es möglich, sie gleichzeitig mit einer anderen Kammer im Röntgenstrahlenkegel zu bestrahlen, was für praktische Vergleichsmessungen von Wichtigkeit ist. Für harte Strahlen wird die Richtungsabhängigkeit so klein, daß sich die Kammer in dem kurzwelligen Strahlengebiet in dieser Hinsicht schon dem Verhalten der Fingerhut- oder Kugelkammer weitgehend nähert. Die UK. ist von den Grenzstrahlen an (Röhre mit Lindemann-Glasfenster, 6 kV, λ_{eff}, etwa 2 Å) bis zu den harten Therapiestrahlen (190 kV, 2 mm *Cu*, λ_{eff} etwa 0,15 Å) ohne Auswechseln der Fenster wellenlängenunabhängig, d. h. sie hat fast in dem gesamten, dem Röntgenologen zugänglichen Spektralbereich eine konstante, in „Röntgen" ausgedrückte Empfindlichkeit.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

(Eingegangen 8. Februar 1934.)

Ein Gesetz der korrespondierenden Zustände für Lösungen von Dipolsubstanzen.

Von A. E. van Arkel und J. L. Snoek.

Wenn man die Molekularpolarisation (M.-P.) dipolhaltiger Substanzen in einem dipolfreien Lösungsmittel betrachtet, so zeigt sich, daß sämtliche Substanzen sich in bezug auf die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Polarisation in drei Gruppen einteilen lassen.

Als erste Gruppe betrachten wir eine Anzahl Substanzen, bei denen die Molpolarisation in dipolfreien Lösungsmitteln mit zunehmender Konzentration gleichmäßig abnimmt und bei denen die Temperaturabhängigkeit der verdünnten Lösung auf ein temperaturunabhängiges Moment schließen läßt.

Zu dieser Gruppe gehören diejenigen Substanzen, welche im Molekül nur eine stark dipolhaltige Gruppe enthalten, mit Ausnahme der Alkohole, Säuren und vielleicht einiger Ketone, Amine und Zyanide.

Zum Beispiel gehören zu dieser Gruppe: Nitro- und Halogenbenzol, Äthyljodid und -bromid, die Butylhalogenide, Allylchlorid, Äthylazetat, Methyl- und Äthylbenzoat, Chinolin.

Diese Substanzen sind weiterhin dadurch charakterisiert, daß die Molpolarisation weitgehend unabhängig ist von dem (dipolfreien) Lösungsmittel, insofern man sie bei gleicher Temperatur und (Volumen-)Konzentration vergleicht.

Es fällt sofort auf, daß diese Substanzen in der Chemie als nicht oder wenig assoziiert gelten. Wir bezeichnen deshalb im folgenden diese Gruppe als Gruppe nichtassoziierender Substanzen mit konstantem Dipolmoment.

Nach ihrem dielektrischen Verhalten beurteilt, schließt sich hier eine Reihe ähnlicher Substanzen an, bei denen mehrere feste und unveränderliche Partialmomente im Molekül vorhanden sind, z. B. die mehrfach substituierten Halogen- und Nitrobenzole.

Die zweite Gruppe umfaßt diejenigen Verbindungen, welche dieselben Dipolgruppen enthalten wie die Gruppe I, bei denen aber die Möglichkeit einer Drehung der Partialmomente gegeneinander vorhanden ist. Im allgemeinen braucht hier das Dipolmoment nicht unabhängig von der Temperatur zu sein. Das dielektrische Verhalten ist dadurch komplizierter als bei der ersten Gruppe.

Beispiele: Äthylenchlorid und -bromid, Pinakondichlorid, o-Xylidendichlorid und -bromid.

Eine dritte Gruppe bilden die Substanzen, die wir von der ersten Gruppe ausdrücklich ausgeschlossen haben, nämlich die typisch assoziierten Substanzen wie die Alkohole, die Säuren usw.

Die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Molpolarisation ist hier außerordentlich kompliziert und hängt überdies stark von der Art des dipolfreien Lösungsmittels ab.

Selbstverständlich ist dies noch mehr der Fall bei Substanzen, welche mehrere Alkohol- und Säurefunktionen enthalten, da hier die eventuelle Drehung der Partialmomente gegeneinander die Verhältnisse noch weiter kompliziert.

I. Nicht assoziierende Substanzen mit konstantem Dipolmoment.

In einer früheren Arbeit haben wir versucht[1]), an einem der einfachsten Beispiele dieser Gruppe, dem bestimmt nicht assoziierenden Nitrobenzol, die Abhängigkeit der M.P. von der Konzentration formelmäßig wiederzugeben und haben gefunden, daß der Ausdruck

$$p = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n\left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT + cn\mu^2}\right) \quad (1)$$

für alle oben zitierte Substanzen die Konzentrationsabhängigkeit der dielektrischen Konstante beschreibt.

Hierin bedeuten, wie üblich:

ε die dielektrische Konstante,
n die Zahl der Dipole pro ccm,
α_0 die (optische) Polarisierbarkeit des Moleküls,
μ das Dipolmoment,
kT die Energie der Wärmebewegung.

Die Größe c ist eine Konstante, unabhängig von n und T und von der Art des Lösungsmittels.

In etwas abgeänderter Form lautet dieselbe Formel:

$$p = p_0 + \frac{p_1}{1 + cvp_1}, \quad (2)$$

worin p_0 den optischen Beitrag zu der Volumenpolarisation darstellt und p_1 den Dipolbeitrag bei unendlicher Verdünnung (beide auf die Dichte der unverdünnten Substanz reduziert) und schließlich v die Volumenkonzentration der Dipolsubstanz in der dipolfreien Lösung.

Die Polarisation einer Lösung einer Dipolsubstanz A in einem dipolfreien Lösungsmittel B wird nach dem obigen gegeben durch den Ausdruck:

$$p = v\left(p_{0_A} + \frac{p_{1_A}}{1 + cvp_1}\right) + (1 - v)p_B. \quad (3)$$

Die Schreibweise der Formel (3) in Volumenpolarisationen wurde deshalb gewählt, weil die Formel dadurch eine viel einfachere Gestalt annimmt. Für verdünnte Lösungen verschwindet das Korrektionsglied cvp_{1_A} gegen eins und es resultiert die bekannte Debyesche Formel.

In der oben zitierten Abhandlung wurden Äthylbromid und -jodid, Jodbenzol und Metadichlorbenzol als Abweichungen von der Formel angeführt. Das Dichlorbenzol wollen wir jetzt im Rahmen des Obenstehenden als zu kompliziert von unseren Betrachtungen ausschließen, weil hier im Molekül zwei getrennte Dipolmomente vorhanden sind, welche sich zum Teil individuell äußern können.

Die anderen Abweichungen, mit Ausnahme von Jodbenzol, haben sich zurückführen lassen auf die große Unsicherheit in dem genauen Wert von P_0. Wählt man einfach $P_0 = P_D$ (Refraktion für die Natriumlinie), so fallen die Abweichungen fort.

Wir geben nun im folgenden zuerst das vollständige Material an den Substanzen der ersten Gruppe wieder, so wie dies aus der Literatur und aus eigenen Messungen ermittelt werden konnte. Wegen des großen Umfanges, den das Zahlenmaterial angenommen hat, müssen wir leider darauf verzichten, alle Messungen im einzelnen wiederzugeben und beschränken uns darum für jede Substanz auf die Angabe von:

a) Literaturquelle,
b) Lösungsmittel, Temperatur und Maximalkonzentration,
c) dazu gehörig, den Konstanten p_0, p_1 und c, welche das Experiment beschreiben,
d) dem Molvolumen V und dem Dipolmoment μ (letzteres in Debye-Einheiten $= 10^{-18}$ E.S.E.).

Bekanntlich bedingt die Unsicherheit im richtigen Wert von p_0 immer eine entsprechende Ungenauigkeit im Wert des Dipolmoments, welche sich natürlich um so stärker geltend macht bei der Bestimmung der Konstante c, welche ja von beiden Größen abhängt.

Schreiben wir die Formel (2) einmal in der Form, wie sie sich zur Bestimmung von c besonders eignet:

$$Q = \frac{p_1}{p - p_0} = 1 + cvp_1, \quad (4)$$

so sehen wir, daß besonders bei relativ (zum Volumen) schwach dipolhaltigen Substanzen die Größe von p_0 entscheidend ist für das Endresultat.

Um das Material einheitlich zu gestalten, wurde für p_0 stets die Volumenrefraktion für die Na-Linie, also $p_D = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2}$, gewählt und die Ergebnisse anderer Autoren wo nötig umgerechnet.

Von L. Parts[1]) erwähnen wir weiter noch eine Reihe von Messungen, welche für unseren Zweck besondere Bedeutung haben.

Es wurden nämlich sämtliche Isomeren des Butylchlorids, -bromids und -jodids in Benzollösung unter möglichst gleichen Bedingungen untersucht. Aus den Messungen geht deutlich hervor, daß die Konzentrationsabhängigkeit (allerdings in einem kleinen Gebiet gemessen) völlig unabhängig ist von der Form des Kohlenwasserstoffrestes, was eine weitere Stütze

1) Physik. Zeitschr. **33**, 662, 1932.

1) Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **7**, 327, 193[illegible].

Tabelle I.

	Lösungsmittel	T (in °)	v_{max}	p_0	p_1	V	μ	c
1. Nitromethan								
Eigene Messungen	C_6H_6	298	0,025	0,24	3,70	54	3,10	1,27
Eigene Messungen	CCl_4	298	0,024	0,24	3,70	54	3,10	1,27
2. Nitrobenzol								
L. Lange, Zeitschr. f. Phys. **33**, 169, 1925	C_6H_6	297	1,00	0,32	3,14	103	3,95	1,33
	C_6H_6	318	1,00	0,32	2,94	103,5	3,95	1,33
	C_6H_6	338	1,00	0,32	2,70	105	3,95	1,33
	Toluol	297	1,00	0,32	3,14	103	3,95	1,33
	Toluol	373	1,00	0,32	2,36	109,5	3,95	1,33
	CS_2	297	1,00	0,32	3,14	103	3,95	1,37
J. W. Williams und F. Ogg, J. Am. Chem. Soc. **50**, 94, 1928	CS_2	298	1,00	0,32	3,14	103	3,95	1,37
	Hexan	298	1,00	0,32	3,14	103	3,95	1,33
Eigene Messungen	CCl_4	298	1,00	0,32	3,16	103	3,97	1,37
3. Äthylnitrit								
Eigene Messungen	CCl_4	273	1,00	0,21	1,41	84,5	2,29	1,00
4. Amylnitrit								
Eigene Messungen	CCl_4	298	1,00	0,235	0,758	134,5	2,22	1,00
5. Fluorbenzol								
P. Walden und O. Werner, Zeitschr. f. Phys. Chem. B **2**, 10, 1929	C_6H_6	298	1,00	0,303	0,431	94	1,39	1,21
Eigene Messungen	C_6H_6	298	1,00	0,303	0,438	94,6	1,41	1,14
6. Chlorbenzol								
J. Rolinski, Phys. Zeitschr. **29**, 658, 1928	C_6H_6	291	1,00	0,305	0,537	101,5	1,60	1,39
	C_6H_6	323	1,00	0,296	0,471	104,8	1,60	1,39
L. H. Das und S. C. Roy, Journ. Ind. Phys. **5**, 441, 1930	CCl_4	303	1,00	0,301	0,501	102,8	1,59	1,32
J. W. Williams und F. Ogg, loc. cit.	CS_2	298	1,00	0,304	0,524	102,0	1,59	(1,40)
J. W. Williams und F. Ogg, loc. cit. C. P. Smyth und S. O. Morgan, Journ. Am. Chem. Soc. **50**, 1547, 1928	Hexan	298	1,00	0,304	0,524	102,9	1,59	1,35
7. Brombenzol								
Das und Roy, loc. cit.	CCl_4	283	1,00	0,322	0,526	103,9	1,58	1,54
	CCl_4	333	1,00	0,308	0,432	108,7	1,58	1,49
8. Jodbenzol								
P. Walden und O. Werner, loc. cit.	C_6H_6	298	1,00	0,350	0,302	111	1,28	(2,60)
9. Äthylbromid								
C. P. Smyth und S. O. Morgan, loc. cit.	Hexan	293	1,00	0,256	1,125	74,8	1,99	1,16
10. Äthyljodid								
C. P. Smyth und W. N. Stoops, Journ. Am. Chem. Soc. **51**, 3312, 1929	Hexan	293	1,00	0,300	0,860	80,8	1,81	1,36
11. N-Butylchlorid								
C. P. Smyth und H. E. Rogers, Journ. Am. Chem. Soc. **52**, 2227, 1930	Heptan	303	1,00	0,292	0,726	106	1,94	1,30
L. Parts, Zeitschr. f. Phys. Chem. B **7**, 327, 1930	C_6H_6	303	0,136	0,292	0,695	106	1,90	(1,7)
12. N-Butylbromid								
C. P. Smyth und H. E. Rogers, loc. cit.	Heptan	303	1,00	0,283	0,745	109,5	2,0	1,38
13. N-Butyljodid								
C. P. Smyth und H. E. Rogers, loc. cit.	Heptan	303	1,00	0,290	0,655	114	1,91	1,35
14. Tertiär-Butylchlorid								
C. P. Smyth und R. W. Dornte, Journ. Am. Chem. Soc. **53**, 545, 1931	Heptan	283	1,00	0,294	0,957	108	2,11	1,11
	Heptan	303	1,00	0,286	0,826	111	2,11	1,11
L. Parts, loc. cit.	C_6H_6	283	0,097	0,294	0,857	108	2,05	1,43
15. Allylchlorid								
Landolt-Bornstein, Phys. Ch. T.	C_6H_6	291	1,00	0,252	1,03	81,5	1,99	1,25
16. Triphenylmethylchlorid								
C. P. Smyth und R. W. Dornte, loc. cit.	Heptan	283	0,097	0,298	0,295	282	2,14	1,65

Tabelle I (Fortsetzung).

	Lösungsmittel	T (in °)	$v_{max.}$	p_0	p_1	V	μ	c
17. N-Heptylbromid C. P. Smyth und R. W. Dornte, loc. cit.	Heptan	303	1,00	0,293	0,497	159	1,96	1,40
18. Äthylformiat C. P. Smyth und W. S. Walls, Journ. Am. Chem. Soc. **53**, 527, 1931	C_6H_6	298	0,193	0,220	0,960	81,6	1,94	1,08
		323	0,193	0,212	0,848	84,5	1,93	1,08
19. Äthylacetat Eigene Messungen	C_6H_6	298	0,1	0,226	0,686	98,5	1,81	1,02
	CCl_4	298	0,1	0,226	0,739	98,5	1,87	1,25
	Hexan	298	0,1	0,226	0,699	98,5	1,82	1,28
20. Äthylpropionat C. P. Smyth und W. S. Walls, loc. cit.	C_6H_6	298	0,15	0,232	0,593	115,5	1,78	1,40
		323	0,15	0,227	0,514	118,0	1,78	1,40
21. Methylbenzoat K. Höjendahl-Kerr (Dissertation)	C_6H_6	285	1,00	0,296	0,720	125	2,06	1,38
22. Äthylbenzoat K. Höjendahl-Kerr (Dissertation)	C_6H_6	288	1,00	0,294	0,657	143	2,10	1,45
23. Chinolin J. Rolinski, Phys. Zeitschr. **29**, 658, 1928	C_6H_6	291	1,00	0,356	0,847	118	2,16	1,28

Die zahlenmäßigen Ergebnisse, sowie die graphische Darstellung derselben sind, soweit es unsere eigenen Messungen betrifft, zusammengefaßt in der Arbeit: „Dielektrische Messungen an Dipolflüssigkeiten" (siehe diese Zeitschrift **35**, 196, 1934.

Auf die graphische Widergabe der Ergebnisse anderer Autoren muß wegen Raummangel verzichtet werden.

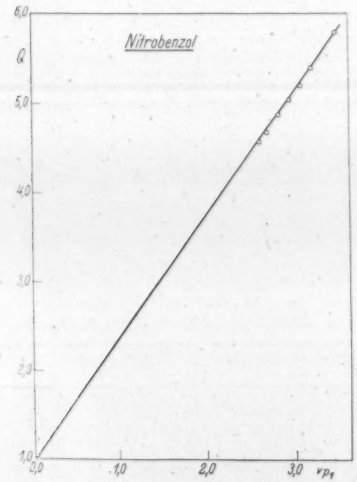


Fig. 1.

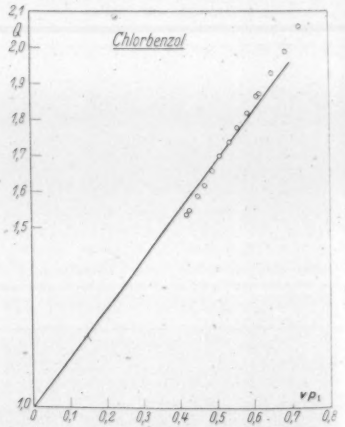


Fig. 2.

für unsere Auffassung über die Allgemeingültigkeit der Beziehung (1) bildet.

Schade ist nun aber, daß die Größe der Konstante c aus dem Rahmen der üblichen Werte fällt und auch für N-Butylchlorid (s. Tabelle) nicht mit den Smythschen Resultaten stimmt. Es muß also auf irgendeiner Seite ein systematischer Fehler vorgelegen haben.

Die Gleichungen (1) bis (4) erhalten nicht nur die Konzentration in Form der Zahl n oder

v als Variable, sondern auch die Temperatur. Gleichung (4) z. B. sollte ohne weiteres den Temperaturgang der D.K. einer unverdünnten Flüssigkeit beschreiben, wobei dann p_1 als Hauptvariable aufträte. Allerdings können wir nicht $v =$ konstant $= 1$ setzen, da für verschiedene Temperaturen die Dichte verschieden ist. Es ist aber ein leichtes, dies in die Rechnung einzuführen, und wir haben die Prüfung durchgeführt für Nitrobenzol und Chlorbenzol. Wählen wir wieder Q als Ordinate und vp_1 als Abszisse, so entsteht (Fig. 1 und Fig. 2) eine gerade Linie, die aber die Abszisse nicht im Punkte 1, sondern etwas niedriger schneidet. Für Chlorbenzol ist das noch deutlicher merkbar [s. Tabelle II[1]) und III[2])].

Tabelle II.

Nitrobenzol in Abhängigkeit von T.

$P_0 = 33$ (unabhängig von T angenommen).

T in °C	$P - P_0$	P_1	Q	$\frac{1}{\varrho}$	$V = \frac{M}{\varrho}$	$\frac{P_1}{V} = p_1$
284,6	60,6	352	5,80	0,829	101,9	3,46
296,7	60,4	326	5,40	0,832	102,3	3,18
308,4	60,1	313	5,20	0,834	102,6	3,06
320,2	59,9	302	5,04	0,837	103,0	2,93
332,8	59,6	290	4,87	0,840	103,2	2,81
346,9	59,5	278	4,67	0,844	103,8	2,68
358,2	59,2	270	4,56	0,846	104,0	2,60

In Fig. 1 sind Q und vp_1 aufgetragen.

Tabelle III.

Chlorbenzol in Abhängigkeit von T.

$P_0 = 31{,}0$.

T in °C	$P - P_0$	p_1	Q	ϱ	$p_1 = \frac{P_1}{V}$
223	33,3	68,6	2,06	1,184	0,723
233	33,0	65,7	1,99	1,173	0,686
243	32,7	63,0	1,93	1,161	0,652
253	32,3	60,5	1,87	1,150	0,618
263	31,9	58,2	1,82	1,139	0,589
273	31,5	56,1	1,78	1,128	0,562
283	31,1	54,1	1,74	1,117	0,537
293	30,7	52,2	1,70	1,106	0,513
303	30,4	50,5	1,66	1,095	0,492
313	30,1	48,9	1,62	1,084	0,472
323	29,8	47,3	1,59	1,073	0,452
333	29,6	45,9	1,55	1,062	0,434
343	29,4	45,2	1,54	1,051	0,423

Die Erklärung dieser kleinen Abweichung ist einfach. Wir behandeln hier nämlich P_0 zu Unrecht wie eine Konstante, während sie in Wirklichkeit mit der Temperatur zunimmt; bei niedriger T (großes vp_1) ist p_0 also in Wirklichkeit etwas kleiner; wir ziehen von p zuviel ab, und der Quotient Q fällt zu hoch aus.

Die Abweichung ist um so geringer, je mehr p_1 über p_0 überwiegt. Daher ist sie beim Nitrobenzol gerade merkbar, bei Chlorbenzol bereits deutlich.

Eine dritte Möglichkeit zur Prüfung haben wir in der Variation des Druckes, wobei v allerdings nur über kleine Strecken variiert.

Eine Unsicherheit bringt wieder das Verhalten von P_0 gegen den Druck; bekanntlich nehmen nämlich auch die Refraktion und die Molpolarisation dipolfreier Substanzen bei Druckerhöhung ab, jedoch überwiegt bei Dipolsubstanzen der Dipoleffekt.

Aus Gleichung (4) entnehmen wir für kleine Variationen von v:

$$\Delta\left(\frac{1}{p - p_0}\right) = c\,\Delta v. \qquad (5)$$

Die Gleichung (5) benutzen wir zur Prüfung der Formel beim Druckeffekt an Hand der Experimente von L. Danforth[1]) an Chlorbenzol. Danforth gibt für:

$$\varrho = 1{,}004, \quad p - p_0 = 0{,}316,$$
$$\varrho = 1{,}452, \quad p - p_0 = 0{,}278,$$

woraus man berechnet:

$$c = 2{,}9,$$

also ein zu großer Wert für die Konstante c. Wäre die Änderung der Refraktion mit dem Druck bekannt, so könnte man korrigieren und c würde niedriger gefunden werden.

Damit ist das Hauptmaterial zum Beleg der Formel (1) für die Gruppe I erledigt worden. Ungenauere Ergebnisse wurden weggelassen, z. B. Messungen an Chloroform, die aber den Erwartungen nicht widersprechen.

Soweit die Erfahrungen reichen, scheinen also die nichtassoziierenden Substanzen der Formel (1) (deren theoretische Deutung uns bisher leider nicht gelungen ist) zu gehorchen.

Da nun — wie weiter unten gezeigt wird — diejenigen Substanzen, wo deutliche Anzeichen der Assoziation vorliegen, sich auch in dielektrischer Hinsicht fundamental anders verhalten, dürfen wir vielleicht schließen, daß das Erfülltsein der Formel (1) an irgendeiner Substanz Anzeichen dafür ist, daß Assoziation (in dem Sinne, daß starre Doppel- oder Mehrfachverbindungen gebildet werden) nicht eintritt.

In diesem Zusammenhang erwähnen wir noch die interessante Arbeit von E. Scharfe[2]) über

1) Messungen von E. H. L. Meyer, Ann. d. Phys. **75**, 801, 1924.
2) Messungen von C. P. Smyth und S. O. Morgan, Journ. Am. Chem. Soc. **50**, 1547, 1928.

1) Phys. Rev. **38**, 1224, 1931.
2) Ann. d. Phys. **13**, 377, 1932.

den Faraday-Effekt (Magnetorotation) von Flüssigkeitsgemischen. Dieser Effekt ist für dipolfreie Substanzen additiv, während die assoziierten Systeme Azeton-Wasser-Äthylalkohol starke Abweichungen zeigen. Scharfe untersucht nun das System Nitrobenzol-Benzol in der Erwartung, daß die Abweichungen entgegengesetztes Zeichen haben werden, wie bei den Alkoholgemischen. Er findet aber völlige Additivität, was nach den obengenannten Überlegungen zu erwarten wäre.

Genau dasselbe Resultat können wir schließen aus den Messungen von B. Gerlach[1]) über die Abhängigkeit der Diffusionskonstante von der Konzentration.

Während bei den Systemen, wo eine der Komponenten assoziiert ist, große Änderungen der Diffusionskonstante mit der Konzentration gefunden werden (1 auf 5), zeigt das System Nitrobenzol-Tetrachlorkohlenstoff Abweichungen, welche viel geringer sind und derselben Größenordnung wie beim System $C_6H_6 - CCl_4$ (kleiner als 20 Proz.).

Bevor wir auf die Behandlung der Substanzen der Gruppen II und III übergehen, sei noch erwähnt, daß wir die Formel (1) haben erweitern können auf den Fall mehrerer Dipolkomponenten. Der einfachste Fall dieser Art ist die Mischung zweier Dipolsubstanzen in verschiedenen Verhältnissen.

Es muß nun natürlich eine neue Hypothese gemacht werden über die Gestalt des Wechselwirkungstermes $cn\mu^2$ in Formel (1). Die natürlichste Verallgemeinerung auf den Fall der Anwesenheit zweier Komponenten ist:

$$\left.\begin{array}{l} c(n_A\mu_A^2 + n_B\mu_A\mu_B) \text{ für die Dipole } A \\ \text{und} \\ c(n_A\mu_A\mu_B + n_B\mu_B^2) \text{ für die Dipole } B \end{array}\right| \quad (6)$$

Dieser Ausdruck geht sowohl im Grenzfall n_A oder $n_B = 0$ oder $\mu_A = \mu_B$ in den ursprünglichen Ausdruck über und hat überdies eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich. Geschrieben in der Schreibweise der Formel (2), erhalten wir:

$$\left.\begin{array}{l} p = v_A\left[p_{0_A} + \dfrac{p_{1_A}}{1 + c\left(v_A p_{1_A} + v_B \dfrac{\mu_A}{\mu_B} p_{1_B}\right)}\right] \\ \quad + v_B\left[p_{0_B} + \dfrac{p_{1_B}}{1 + c\left(v_A \dfrac{\mu_B}{\mu_A} p_{1_A} + v_B p_{1_B}\right)}\right], \end{array}\right| \quad (7)$$

wobei $v_A + v_B$ gleich 1 gesetzt wird.

Die Prüfung dieser Formel ist nur möglich für Substanzen mit möglichst genau bekannten Werten für p_0, p_1 und c; überdies dürfen die c-Werte nicht verschieden sein. Wir fanden in der Literatur ein Beispiel, das System Chinolin-Chlorbenzol[1]), und haben selbst ein zweites gemessen: das System Chlorbenzol-Nitrobenzol.

Die Daten, von denen bei der Berechnung ausgegangen wird, sind folgende:

Tabelle IV.

	p_0	p_1	V	μ	c
Chlorbenzol	0,307	0,558	101	1,61	1,39
Chinolin	0,356	0,847	118	2,17	1,28
Nitrobenzol	0,320	3,16	102,8	3,95	1,35

Gewählt wurde $c = 1{,}35$.

Die Resultate der Rechnung zeigt die Fig. 3, wo die ausgezogenen Linien den berechneten Verlauf darstellen und die Punkte die gemessenen Werte. Für ausführlichere Darstellung siehe diese Zeitschrift (35, 196, 1934).

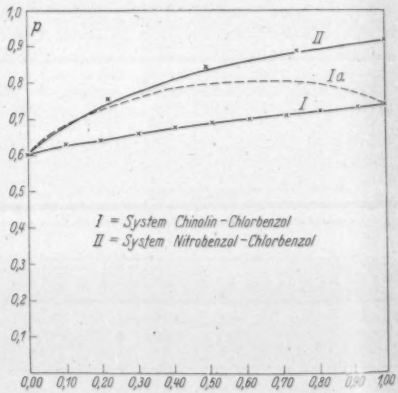


Fig. 3.

Die punktierte Linie gibt einen Versuch Rolinskis wieder, um für das System Chinolin-Chlorbenzol die Polarisation durch die Summe der Polarisationen darzustellen, welche beide Komponenten bei gleicher Konzentration in einer dipolfreien Umgebung haben. Offenbar gibt unsere Formel den wirklichen Verlauf unvergleichlich viel besser wieder.

Mit Hilfe der Formel (7) ist es prinzipiell möglich, Dipolmomente in einem dipolhaltigen Lösungsmittel zu messen. Es könnte dies unter Umständen von Wichtigkeit sein.

1) Ann. d. Phys. **10**, 437, 1931.

1) J. Rolinski, Physik. Zeitschr. **29**, 685, 1928.

II. Nichtassoziierende Substanzen mit variablem Moment und schwach assoziierende Substanzen mit konstantem Moment.

Zwischen den einfachen Substanzen, die wir oben besprochen haben, und dem komplizierten Verhalten der stark assoziierenden Substanzen sind noch zwei interessante Übergangsfälle anzugeben, wo das dielektrische Verhalten noch ziemlich durchsichtig ist.

Es ist dies erstens der bekannte Fall der Äthylenhalogenide, wo zwei zueinander frei drehbare Gruppenmomente Anlaß geben zu einem nichtkonstanten Dipolmoment, und zweitens der Fall, wo mäßig starke Assoziation vorliegt.

Das Gemeinsame der beiden Fälle ist, daß hier die Art des Lösungsmittels einen entscheidenden Einfluß auf das dielektrische Verhalten hat.

Für die Äthylenhalogenide sind diese Verhältnisse näher von uns diskutiert worden in einer früheren Arbeit[1]), auf die wir hier verweisen möchten. Die potentielle Energie der Dipolgruppen aufeinander zwingt sie im allgemeinen in die Transstellung, woraus sie nur durch den Einfluß einer erhöhten Temperaturbewegung oder durch eine starke Wechselwirkung mit den Molekülen des Lösungsmittels befreit werden können. Demgemäß wird im Gaszustande und in einem Lösungsmittel mit ziemlich feldfreien Molekülen ein relativ geringes Dipolmoment gefunden, das aber mit der Temperatur stark ansteigt.

In einem Lösungsmittel aber wie Benzol, wo die Partialmomente im Molekül starke Felder in der unmittelbaren Umgebung verursachen, welche die Hemmung durch das intermolekulare Potential aufheben, wird ein großes Moment gefunden, das auch innerhalb des Meßfehlers temperaturunabhängig ist.

Selbstverständlich verliert in diesem Fall die einfache Formel (2) ihre Gültigkeit und wir werden höchstens eine gewisse Annäherung an diese erwarten dürfen im Falle, wo die Drehung unbehindert und der Temperatureinfluß gering ist.

Tatsächlich ergaben Messungen an Benzollösungen von Äthylenbromid bei 50° für Konzentrationen bis zu 5 Proz. die normale Konzentrationsabhängigkeit mit einem c-Wert gleich 1,17.

Im zweiten Fall, wo mäßig starke Assoziation vorliegt, werden wir ebenfalls einen entscheidenden Einfluß des Lösungsmittels auf das dielektrische Verhalten erwarten können. Es ist doch die Assoziationsenergie in hohem Maße abhängig von der potentiellen Energie der Umgebung auf die freien Teilchen.

Die Assoziation wird wieder am geringsten sein in Benzollösung, stärker in Tetrachlorkohlenstoff, am stärksten aber in Hexan oder einem anderen gesättigten Kohlenwasserstoff.

Zuerst meinten wir ein Beispiel dieses Verhaltens gefunden zu haben in Äthylazetat. Messungen von C. P. Smyth und W. S. Walls[1]) in Benzollösung und von C. P. Smyth, R. W. Dornte und E. B. Wilson[2]) in Lösungen von Heptan führten zu sehr verschiedenen c-Werten, nämlich 1,5 in Benzol und 4,0 in Heptan. Unsere eigenen Messungen an reinem Äthylazetat in Benzol, CCl_4 und Hexan gaben aber für c die Werte 1,02, 1,25 und 1,28, welche einen viel geringeren Unterschied aufweisen. Da unsere ersten Messungen an käuflichem Äthylazetat zu analogen Ergebnissen führten, wie sie Smyth und Mitarbeiter fanden, liegt es nahe, an den Einfluß einer Verunreinigung zu denken, nämlich Äthylalkohol, von dem es schwierig zu trennen ist und der überdies ungefähr dasselbe Dipolmoment hat. Das Verhalten des Äthylalkohols in Benzol und Heptan ist mit einer derartigen Vermutung auch völlig im Einklang.

Einen gleichen Effekt fanden wir aber bei den Untersuchungen von Smyth und Walls an Benzylzyanid[3]), welche in Benzollösung $c = 1{,}48$, in Heptanlösung dagegen $c = 2{,}5$ ergaben.

Da eine geringe Assoziation bei den Zyaniden mit ihrem großen Dipolmoment schon an sich nicht unwahrscheinlich ist, glaubten wir hier Anzeichen für ein derartiges Verhalten zu haben und haben die Erscheinung näher zu verfolgen versucht an Azetonitril, wo noch viel stärkere Abweichungen zu erwarten sind.

Zugleich wurde die Untersuchung des Mono-, Di- und Trichlorzyanmethans in Angriff genommen in der Hoffnung, hier einen kontinuierlichen Übergang nach dem normalen Fall zu finden. Durch die Substitution der großen Cl-Atome wird ja die dichte Annäherung zweier Moleküle aneinander stets schwieriger, und es wird die Assoziationsenergie schnell abnehmen[4]).

Die Messungen an den genannten Substanzen führten tatsächlich zu dem zu erwartenden Resultat. Zwar haben wir das Programm nicht vollständig durchführen können, weil das Dichlorderivat zu keinen konstanten Ergebnissen führte[5]). Auch beim Trichlorderivat hatten wir dieselben Schwierigkeiten, hier gelang es uns

1) A. E. van Arkel und J. L. Snoek, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **18**, 159, 1932.

1) J. Am. Chem. Soc. **53**, 527, 1931.
2) J. Am. Chem. Soc. **53**, 4242, 1931.
3) J. Am. Chem. Soc. **54**, 1854, 1932.
4) Siehe auch A. E. van Arkel und J. L. Snoek, Rec. trav. chim. d. Pays-Bas **52**, 719, 1933.
5) Vielleicht polymerisiert sich das Präparat, denn im Stehen bildet sich immer aufs neue ein Präzipitat.

aber an frischen Präparaten noch ziemlich reproduzierbare Daten zu erhalten.

Das Resultat sämtlicher Messungen zeigt die Tabelle V.

Tabelle V.

	Benzol	CCl_4	Hexan	
CH_3CN	$c = 1{,}8$	3.5	7.0	$\mu = 3.4$
CH_2ClCN ...	$c = 1{,}22$	1,87	3,05	$\mu = 3{,}0$
$CHCl_2CN$ ...	$c =$			$\mu = 2{,}5$
CCl_3CN	$c = 0{,}9$	0,9		$\mu = 2{,}0$

Es steigt beim Azetonitril der c-Wert in Hexan bis zu 7 heran, es findet daher ein äußerst steiles Abfallen der Polarisation mit der Konzentration statt. Mit steigendem Cl-Gehalt wird das Verhalten normaler. Die Messungen am Diderivat gestatten wohl, das Dipolmoment anzugeben, nicht aber die c-Werte, für welche eine viel größere Genauigkeit verlangt wird.

Die Werte am Triderivat sind auch wenig genau. Zu bemerken ist, daß die Berechnung von c aus der Polarisation der unverdünnten Flüssigkeit zu dem Wert $c = 1{,}06$ führt. Es dürfte das wohl der richtige Endwert sein. Die einzelnen Zahlen werden an anderen Stellen ausführlich mitgeteilt werden.

Als letzten Fall erwähnen wir noch das Benzylbromid, wo auch Messungen vorliegen in Benzol und Heptan (Smyth und Walls, l. c.). Für Benzollösungen wird völlige Linearität und $c = 1{,}55$ gefunden für zwei Temperaturen (25° und 50°), in Heptan dagegen eine leichte Krümmung und überdies eine starke Abhängigkeit von der Temperatur (25° $c = 1{,}7$; 50° $c = 1{,}3$). Dieser Fall wurde von uns nicht näher untersucht. Wir wollen nur die Bemerkung machen, daß die Phenylgruppe in bezug auf das Bromatom verschiedene Stellungen einnehmen kann, wodurch ein verschiedenes Totalmoment entstehen kann.

Tatsächlich wird das Moment in Benzol zu 1,85 gefunden, in Heptan zu 1,87. Inwiefern aber aus diesen kleinen Unterschieden etwas geschlossen werden kann, erscheint besonders zweifelhaft, nachdem H. Müller[1]) an einer Reihe von einfachen Substanzen eine so große Abhängigkeit des Momentes vom Lösungsmittel gefunden hat. Die Extremwerte sind z. B. für Chlorbenzol 1,60 (in Hexan) und 1,44 (in CS_2). Derartige Erscheinungen werden natürlich auch die von uns gefundenen Gesetzmäßigkeiten etwas komplizieren.

III. Die stark assoziierenden Flüssigkeiten.

Unserer Meinung nach weicht eine assoziierende Flüssigkeit in ihrem dielektrischen Verhalten nur darum von der Formel (2) ab, weil sich die Moleküle zu größeren Aggregaten zusammenschließen. Wenn es also gelingen würde, z. B. für Äthylalkohol ein Lösungsmittel zu finden, in dem keine Assoziation eintritt, so würde man hier in sehr stark verdünnten Lösungen eine Annäherung an die Formel (2) erwarten.

Nun ist es zunächst nicht wahrscheinlich, daß sich ein Lösungsmittel auffinden läßt, das selbst dipolfrei ist und das zugleich in verdünnten Lösungen die Assoziation des Alkohols völlig aufhebt. Wir können aber eine Reihe von Flüssigkeiten untersuchen und vorher sagen, in welcher Reihenfolge eine immer bessere Annäherung erreicht wird. Dazu betrachten wir zunächst das Verhalten einer Substanz wie Äthylenchlorid in verschiedenen Lösungsmitteln. Wir wissen nämlich, daß die gemessene Polarisation hier einigermaßen parallel geht mit der Größe der intermolekularen Felder, also mit der dissoziierenden Kraft des Lösungsmittels. In einer früheren Arbeit haben wir bereits die Reihenfolge: CCl_4, Zyklohexan, Mesitylen, Benzol, angeben können, wobei sich zweifelsohne die normalen Paraffine als erstes Glied anschließen (siehe L. Meyer, l.c.).

Unsere Messungen an den Zyaniden ergeben auch wieder die Reihenfolge: Hexan, CCl_4, Benzol. Aus dem Molekülmodell ist auch keine andere Reihenfolge zu erwarten. Betrachtet man nun das Verhalten von Äthylalkohol in diesen Lösungsmitteln, so gelingt es nicht, eine Interpretation der Kurven im obengenannten Sinne zu geben. Die Erklärung dafür ist, daß selbst in Benzol die Assoziation noch viel zu stark ist (wie auch aus kryoskopischen Messungen bekannt), um etwas von dem primären Dipoleffekt zu bemerken. Tatsächlich steigt die Polarisation in Benzollösung, anstatt abzunehmen. Spezielle Messungen im sehr verdünnten Gebiet (bis zu 2 Promille) aber haben eine Andeutung gegeben, daß zuerst eine normale Abnahme stattfindet, das Ergebnis war jedoch zu unsicher, um etwas daraus schließen zu können. Es würde daher interessant sein, eine dipolfreie Substanz zu finden, welche das Benzol an dissoziierender Kraft übertrifft.

Wir machten einen Versuch mit Paradichlorbenzol, der aber fehlschlug. In einer äquimolaren Mischung von Paradichlorbenzol und Benzol wurde die Polarisation von Äthylenchlorid bei 25° C zu 80 bestimmt, also deutlich kleiner als in Benzol selbst (89, alles bei 1 Mol/Proz.). Die Ursache dieses Fehlers ist zweifelsohne diese, daß gleichzeitig mit einer Vergrößerung der Partialmomente auch das Volumen wesentlich vergrößert wurde. Dadurch wird die verstärkte Dipolwirkung wieder aufgehoben.

1) Physik. Zeitschr. **32**, 731, 1931; **34**, 609, 1933.

Das Wesentliche ist, die inneren Momente zu vergrößern, ohne das Volumen zu ändern. Es gelang uns, eine derartige Substanz ausfindig zu machen nach Auswertung der Meßergebnisse von L. Lange[1]) an Lösungen von Pyridin in Benzol. Das Molekülmodell läßt hier eine Bestätigung der Formel (2) erwarten. Statt dessen liefern die Zahlen eine Linie, welche deutlich nach oben gekrümmt war (siehe Tabelle VI, Fig. 4).

Tabelle VI.

Pyridin in Benzol $T = 297°$ C.

v	$P - P_0$	Q	$v p_1$
0,0000	93,3	1,00	0,0000
0,0305	91,0	1,025	0,0354
0,0459	89,9	1,038	0,0533
0,0960	86,9	1,075	0,115
0,178	81,8	1,14	0,206
0,291	73,4	1,27	0,338
1,00	40,8	2,28	1,16

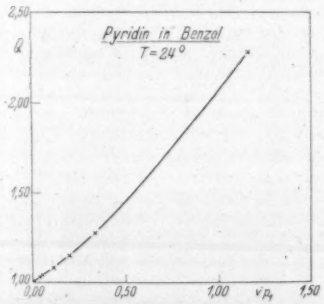
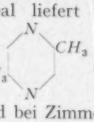


Fig. 4.

Es lag also Assoziation vor, eine Tatsache, die angesichts des assoziationsfreien Nitrobenzols mit einem zweimal stärkeren Dipolmoment einigermaßen verwunderlich erschien. Die einzige Erklärungsmöglichkeit war diese, daß der Abstand, auf den sich die zwei Momente nähern konnten, hier viel geringer war. Auch das Molekülmodell ist mit einem solchen Gedanken nicht im Widerspruch.

Ein Molekül mit zwei solchen stark wirksamen Dipolmomenten, die einander in der Parastellung kompensierten, sollte dann aber das ideale dipolfreie Dissoziationsmittel geben. Das Prototyp derartiger Substanzen ist das Pyrazin , eine Substanz, die relativ schwierig zu bereiten ist, überdies bei 50° schmilzt. Eine gute Annäherung an das gestellte Ideal liefert das 2–5-Dimethylpyrazin, also  , das auch dipolfrei sein sollte und bei Zimmertemperatur flüssig ist.

Es wurde von uns 2–5-Dimethylpyrazin hergestellt, wobei als Nebenprodukt auch das (bis jetzt unbekannte) 2–6-Derivat gewonnen wurde.

Wir geben zuerst die an den reinen Substanzen festgestellten Eigenschaften, welche unseren Vorstellungen von ihrem Bau vollkommen entsprechen.

Tabelle VII.

Dimethylpyrazin.

	2 — 5.			2 — 6.	
T in ° C	ε	ϱ	T in ° C	ε	ϱ
20	2,436	0,9887	35	2,653	0,9812
35	2,415	0,9747	50	2,609	0,9647
50	2,397		65	2,563	0,9502

Hieraus berechnet man für das 2–5-Derivat: $\frac{dP}{dT} = +\ 1{,}01 \cdot 10^{-2}$, für das 2–6-Derivat: $\frac{dP}{dT} = -\ 0{,}67 \cdot 10^{-2}$.

Wie man sieht, ist das 2–5-Derivat dipolfrei, das 2–6-Derivat schwach dipolhaltig. Den positiven Wert der $\frac{dP}{dT}$ hat das dipolfreie Derivat mit allen anderen dipolfreien Substanzen gemein. Die Berechnung des Momentes des 2–6-Derivates ergibt sich nun prinzipiell am besten aus dem Unterschied der beiden $\frac{dP}{dT}$-Werte. Man findet: $\mu = 0{,}53$ Debye-Einheiten, ein sehr plausibler Wert[1]).

Ein Gemisch von 2–5- und 2–6-Dimethylpyrazin, das sich leicht herstellen läßt, wurde untersucht auf seine Eigenschaften als Lösungsmittel, wobei das zugleich vorhandene 2–6-Derivat für diese Zwecke nichts ausmacht. Zuerst wurde Äthylenchlorid in dieser Lösung gemessen bei 3 Mol-Proz., wobei $P = 80$ gefunden wurde. (Andererseits wurde für Äthylenbromid das umgekehrte Verhalten gefunden: bei 50° findet man in Benzol $P = 66{,}6$, in 2—5-Dimethylpyrazin dagegen $P = 75{,}0$.) Man käme nicht über den Wert von Benzol hinaus. Da nun aber die Kraftwirkung auf Äthylenchlorid und auf Äthylalkohol zwar qualitativ, aber nicht quantitativ parallel zu laufen braucht, wurde doch die Molpolarisation des Alkohols in der verdünnten Lösung gemessen.

[1]) Zeitschr. f. Phys. **33**, 169, 1925.

[1]) A. E. van Arkel, Rec. trav. chim. d. Pays-Bas **52**, 733, 1933.

Hier stellte sich nun tatsächlich das 2–5-Dimethylpyrazin als dem Benzol überlegen heraus. Es wurden nämlich absteigende Werte der Polarisation gefunden. Wegen der Kostspieligkeit des Lösungsmittels konnten die Messungen nicht zu weit getrieben werden. Folgende einwandfreie Werte wurden aber festgestellt:

Tabelle VIII.

Äthylalkohol in Dimethylpyrazin ($T = 298°$ C.)

v	p
0,0392	1,470
0,065	1,456
0,159	1,409
0,177	1,406

Es berechnet sich daraus $\mu = 1{,}86$ Debye-Einheiten; $c = 0{,}322$. Es bleibt also c noch weit unter dem normalen Wert, das Zeichen aber ist schon richtig. Das Dipolmoment ist höher, als gewöhnlich angegeben wird. Es läßt sich aber voraussehen, daß bei zunehmender Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Dipolsubstanz das Dipolmoment letzten Endes nicht unbeeinflußt bleiben kann.

Zusammenfassung.

Es wird an 23 einfachen Dipolsubstanzen gezeigt, daß die Abhängigkeit der Molpolarisation von Konzentration, Temperatur und Druck beschrieben werden kann durch eine Formel, welche nur das Moment pro Volumeneinheit und die Temperatur als Parameter enthält; für korrespondierende Zustände wird also stets das gleiche Verhalten gefunden. Auch für Mischungen zweier Dipolsubstanzen wird eine Formel angegeben. Die Gruppe der Substanzen, welche dem Gesetz gehorcht, ist dadurch charakterisiert, daß sie nicht assoziiert und nur ein Partialmoment trägt.

Anschließend wird das Verhalten von Substanzen mit frei drehbaren Gruppen und von mäßig stark assoziierenden Substanzen beschrieben und der Einfluß des Lösungsmittels gedeutet.

Zum Schluß wird für stark assoziierende Flüssigkeiten ein dipolfreies Lösungsmittel angegeben, das das Benzol an dissoziierender Kraft übertrifft und demnach die Gültigkeit der Formel auch für diese Substanzen bei sehr großen Verdünnungen vermuten läßt.

Eindhoven (Holland), den 8. September 1933, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.

(Eingegangen 5. Januar 1934.)

Dielektrische Messungen an Dipolflüssigkeiten.

Von J. L. Snoek.

Das Material der vorliegenden Messungen wurde schon im Zusammenhang mit den Ergebnissen anderer Autoren in mehreren theoretischen Arbeiten[1]) diskutiert, wobei nur das Endresultat erwähnt wurde. Die einzelnen Messungen und experimentellen Details mußten unterdrückt werden, um die Übersicht nicht zu erschweren.

Es scheint indessen nicht unerwünscht, die ausführlicheren Daten zu publizieren, wobei vor allem die jeweils erreichte Genauigkeit, welche wichtig ist für die richtige Beurteilung der Messungen, erwähnt werden soll.

Methode.

Zuerst sollen die verschiedenen Flüssigkeitskondensatoren beschrieben werden, welche im Laufe der Untersuchung benutzt und jeweils den besonderen Zwecken angepaßt wurden.

Bei der Bestimmung des Dipolmomentes aus der Temperaturabhängigkeit der Polarisation gebrauchten wir einen Kondensator, welcher zugleich als Dilatometer ausgebildet war und somit alle wesentlichen Größen auf direktem Wege zu bestimmen gestattete (siehe Fig. 1).

Fig. 1

Die Kondensatorplatten waren als zwei aus Chromeisen bestehende Becher ausgeführt, welche mit Glas unter Vermeidung größerer Räume zu einem festen Ganzen verbunden waren. Die Füllung geschah durch das kalibrierte Rohr R, während die Luft aus R' entwich. Während der Messung wurde das Flüssigkeitsniveau in R' konstant auf der Marke M gehalten. Das Volumen war also direkt an R ablesbar. Ein Vakuumglas mit Paraffinöl diente als Temperaturbad. Der Kondensator befand sich mehr als 20 cm unter der Oberfläche. Die Volumablesung geschah durch einen Schlitz in der Versilberung. Die Temperatur wurde auf thermoelektrischem Wege bestimmt. Die Temperatur wurde von 20° bis 50° variiert, wobei durch ständige Rührung eine gute Konstanz im ganzen Gefäß erreicht wurde.

1) A. E. van Arkel und J. L. Snoek, Einige Dipolmessungen und ihre Deutung, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **8**, 159, 1932. — A. E. van Arkel und J. L. Snoek, Zusammenhang zwischen Dipolmoment und Kohäsion V, Rec. trav. chim. d. Pays-Bas (im Erscheinen). — A. E. van Arkel und J. L. Snoek, Ein Gesetz der korrespondierenden Zustände, Physik. Zeitschr. **35**, 187, 1934.

Auf diese Weise gelang es, den Temperaturkoeffizienten der dielektrischen Konstante und der Dichte gleichzeitig und an derselben Lösung zu bestimmen, was ein schnelles und zuverlässiges Arbeiten ermöglicht. Im Intervall von 20° bis 50° wurden meistens fünf Punkte gemessen und daraus die Größen $\frac{d\varepsilon}{dT}$ und $\frac{1}{\varrho}\frac{d\varrho}{dT}$ für drei Temperaturen (20°, 35°, 50°) bestimmt.

Assoziationsfreiheit wurde angenommen, wenn keine Variation des Dipolmomentes mit der Temperatur auftrat. Bisweilen mußte eine Extrapolation auf diesem Grenzfall vorgenommen werden. Die optische Polarisation wurde zur Bestimmung des Momentes nicht herangezogen.

Alle in der Arbeit von A. E. van Arkel und J. L. Snoek[1]) vorkommenden Momente wurden auf diese Weise bestimmt. Nebenbei erwähnen wir, daß die obengenannte Methode eine schnelle Berechnung des Momentes gestattet, indem man die übliche Formel für P in der nach der Temperatur differenzierten Form benutzt:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{M}{\varrho}\left(\frac{3}{(\varepsilon-1)^2}\frac{d\varepsilon}{dT} - \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{\varrho}\frac{d\varrho}{dT}\right) \backsim \frac{\mu^2}{T^2}.$$

Kennt man $\frac{d\varepsilon}{dT}$ und $\frac{1}{\varrho}\frac{d\varrho}{dT}$, so kann die ganze Rechnung sehr leicht mit dem Rechenschieber ausgeführt werden.

Nachdem sich die Abhängigkeit der Polarisation von der Konzentration als interessanter und wichtiger herausgestellt hatte als die Abhängigkeit von der Temperatur[2]), wurde auf andere Weise weiter gemessen, wobei auch der Kondensator umgeändert wurde.

Zur Bestimmung der Polarisation bei konstanter Temperatur an sehr verdünnten Lösungen wurde der Kondensator der Fig. 2 konstruiert, welcher allerdings ein großes Volum benötigt (150 cm³), dafür aber ein schnelles und genaues Arbeiten gestattet.

Die Innenelektrode ist ein verschiebbarer Chromeisenzylinder (mit Löchern ausgehöhlt zwecks Gewichtsersparnis), welcher genau in zwei Stellungen fixiert werden kann. Durch Messung des Kapazitätsunterschiedes, das eine Mal in Luft, das andere Mal in der Flüssigkeit, kommt eine Absolutmessung der D.K. zustande.

Allerdings war dazu eine genau reproduzierbare Einstellung nötig; diese ließ sich aber erreichen.

Die Stellung des Zylinders wurde in horizontaler Richtung fixiert mittels eines Stabes aus Isolantite (ein hochwertiges Isolationsmaterial), der in der Außenelektrode festgekittet war.

Die letztere bestand ebenfalls aus Chromeisen und war an einen Glaszylinder angeschmolzen, auf welchem wieder ein Messingring gekittet war, der den abschraubbaren Deckel trug. An diesem Deckel konnte der Chromeisenzylinder mittels eines Querstabes in zwei verschiedenen Höhen aufgehängt werden.

Der Zylinder blieb bei den Messungen in beiden Stellungen unter dem Niveau der Flüssigkeit. Das bewegliche Ende des dünnen Stieles wurde elektrostatisch abgeschirmt.

Messungen der D.K. des reinen Benzols führten zu Werten, welche den aus der Literatur bekannten sehr nahe kamen.

Der Hauptwert des Kondensators war aber nicht in der Möglichkeit einer Absolutmessung der D. K. gelegen, sondern bestand darin, daß es bei dieser Konstruktion möglich war, im Gebiete der sehr verdünnten Lösungen (1 Promille bis 1 Proz.) schnell und zuverlässig zu arbeiten. Es wurde dazu der Kondensator erst gefüllt mit einer abgewogenen Menge des Lösungsmittels und nachher stufenweise genau abgewogene Mengen der Dipolsubstanz (welche zufolge des großen Volumens nicht zu klein sein brauchten) zugegeben.

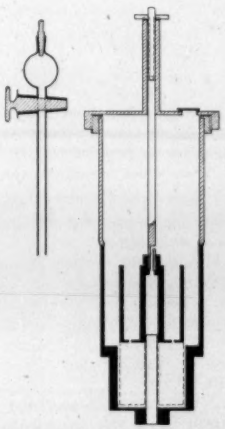


Fig. 2.

Die Temperaturkonstanz wurde dabei durch einen Toluolregulator besorgt und war natürlich nach jeder Einführung sehr schnell erreicht, weil das Gleichgewicht kaum gestört wurde. Mittels des Zylinders konnte für eine innige Mischung Sorge getragen werden.

Die Füllung geschah mittels des beigezeichneten Glastrichters; zur völligen Entleerung dieses Trichters wurde die Flüssigkeit einige Male

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **18**, 159, 1932.
[2]) A. E. van Arkel und J. L. Snoek, Physik. Zeitschr. **33**, 662, 1932.

hin und zurück gesaugt. Die Methode ist nur für gut lösliche Substanzen brauchbar, gibt aber in diesem Falle ausgezeichnete Resultate.

Die Arbeitstemperatur war 25° C.

Weit mehr Zeit kostete anfänglich die Bestimmung (auf pyknometrischem Wege) der Dichte. Es stellte sich aber bald heraus, daß bei den untersuchten, wenig assoziierten Flüssigkeiten die Volumina sich, wie auch aus den in der Literatur befindlichen Daten genügsam erhellt, vollkommen additiv verhalten.

Nachher wurde daher nur die Dichte der konzentriertesten Lösung bestimmt und mit derjenigen verglichen, die aus den Einzelsubstanzen berechnet war. Stimmten diese Zahlen, so war die Additivität ohne weiteres verbürgt.

Die Additivität der Volumina gestattet eine einfachere Berechnung, wobei statt Molpolarisation und Molprozenten, Volumenpolarisation und Volumenprozente benutzt werden. Diese Berechnungsart schließt überdies dichter an die Theorie an.

Im Falle, wo die Volumina additiv sind, reduziert sich die bekannte Formel von Debye bei Einführung von Volumenprozenten v und Volumenpolarisationen p auf die einfache Form:

$$p = v_a p_a + v_b p_b ,$$

wo p für $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$ (ε = Dielektrizitätskonstante) steht und die Indizes a und b sich auf die beiden Flüssigkeiten beziehen. Die Größe p_a wird wieder untergeteilt in einen optischen Anteil p_{0_a} und einen dielektrischen Anteil p_{1_a}*).

Fig. 3.

Im folgenden wird der Index a immer fortgelassen.

Für schlecht lösliche Substanzen wurde ein Kondensator der Form 3 (Fig. 3) benutzt, welcher ebenfalls das Arbeiten mit viel geringeren Volumina (3 cm³) gestattete. Auch dieser Kondensator bestand aus Chromeisen und Glas.

Schließlich wurde noch ein spezieller Kondensatortyp (siehe Fig. 4) aus vergoldetem Messing entwickelt für ganz geringe Flüssigkeitsmengen (0,1 cm³). Dabei betrug der gegenseitige Abstand der Elektroden nur 0,2 mm, die Kapazität etwa 8 $\mu\mu$F. Die Innenelektrode wurde mittels einer massiven Glasscheibe mechanisch mit der Außenelektrode verbunden und zugleich davon isoliert.

Obwohl die Meßgenauigkeit genügend war, ist der Kondensator im Gebrauch unbequem wegen der langen Dauer der thermischen Gleichgewichtseinstellung.

Zur Messung der Kapazität wurde die gewöhnliche Heterodynemethode angewandt, wobei wir nur auf einzelne Details eingehen wollen.

Der Vergleichskondensator war ein Präzisionskondensator der General Radio Company ($C = 1500$ $\mu\mu$F), dessen Kapazität durch Entfernung mehrerer Platten auf 170 $\mu\mu$F gebracht war.

Die Eichung geschah in willkürlichen Einheiten mittels der Methode konstanter Zunahmen. Die „Schritte" wurden auf verschiedene Beträge eingestellt und die Eichkurven miteinander verglichen. Es stellte sich heraus, daß eine möglichst niedrige Frequenz günstig ist für die Meßgenauigkeit, weil die unvermeidlich langen Zufuhrdrähte sonst schon merkliche Induktivität besitzen und die Messung fälschen. Dies wird z. B. daraus deutlich, daß es nicht gelingt, die Variation in der Größe ΔC des Stufenkondensators, wie sie an verschiedenen Teilen des Vergleichskondensators gemessen wurde, unter 1 Promille zu drücken, obwohl die Genauigkeit der Eichung weit besser ist.

Es wurde deshalb eine Wellenlänge von 2000 m benutzt. Die übliche Schwebungsmethode gibt dann noch immer ein genügend genaues Kriterium der Kapazitätsgleichheit.

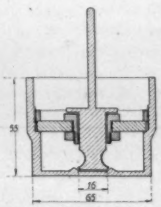


Fig. 4.

Die Kapazität der Flüssigkeitskondensatoren war meistens etwa 50 $\mu\mu$F. Die Totalkapazität war 270 $\mu\mu$F und die Einstellgenauigkeit 0,005 $\mu\mu$F.

Die Konstanz der Sender war eine sehr gute; Störungen durch Temperatureinflüsse wurden eliminiert durch symmetrischen Aufbau und durch Aufstellung der Spule in der Mitte des Kastens; es sind nämlich hauptsächlich die Variationen im Streufeld der Spule, welche die Empfindlichkeit gegen mechanische und thermische Störungen bedingen.

*) Wie anderweitig dargelegt wird, ergibt sich für die Abhängigkeit der Größe p_{1_a} (Dipolanteil der Polarisation) von der Konzentration aus dem Experiment folgender einfacher Ausdruck:

$$p_{1^a} = \frac{p_{1_a}(v=0)}{1 + cv\,p_{1_a}(v=0)} ,$$

wobei v die Volumenkonzentration und c eine Konstante der Größenordnung 1 ist.

Resultate.

Die Größe $p - p_0$ (Dipolbeitrag zur Volumenpolarisation) wurde gemessen als Funktion der Volumenkonzentration v und daraus die Größe p_1 durch Extrapolation auf $v = 0$ bestimmt.

Es stellt sich heraus, daß in weitaus den meisten Fällen die folgende Relation gilt[1]):

$$p - p_0 = \frac{p_1}{1 + cvp_1}. \qquad (1)$$

Man schreibt dies um zu:

$$Q = \frac{p_1}{p - p_0} = 1 + cvp_1.$$

Es kommt also eine lineare Beziehung zwischen Q und vp_1 heraus.

Um die Übersicht zu erleichtern, haben wir in den Tabellen nur die gemessenen Werte für $p - p_0$ zusammengestellt, während die daraus berechneten Q-Werte in die Figuren in Abhängigkeit von vp_1 eingezeichnet sind. Die Meßtemperatur ist, wo nicht anders angegeben, immer 25° C.

Die Größe des Dipolmomentes ist in Debye-Einheiten (= 10^{-18} E.S.E.) angegeben.

Tabelle I (Fig. 5).

Nitromethan.

$p_0 = 0{,}24$, $V = 54$, $\mu = 3{,}10$.

Lösungsmittel CCl_4		Lösungsmittel C_6H_6	
v	$p - p_0$	v	$p - p_0$
(0,0000)	(3,70)	(0,0000)	(3,70)
0,0085	3,58	0,0047	3,60
0,0119	3,51	0,0088	3,53
0,0156	3,44	0,0172	3,41
0,0244	3,29	0,0206	3,35
		0,0252	3,28

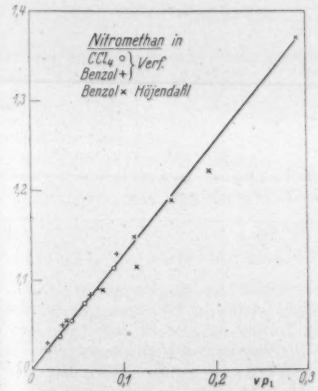


Fig. 5.

1) A. E. van Arkel und J. L. Snoek, Physik. Zeitschr. **33**, 662, 1932.

Bemerkungen: Aus der Fig. 5 ist ersichtlich, daß die Formel (1) streng erfüllt ist mit $c = 1{,}27$. In die Figur sind überdies die Meßergebnisse von K. Höjendahl[1]) in Benzollösung eingezeichnet, welche mit den unserigen im Einklang sind.

Tabelle II (Fig. 6).

Nitrobenzol.

$p_0 = 0{,}32$, $V = 102{,}8$, $\mu = 3{,}97$.

Lösungsmittel CCl_4	
v	$p - p_0$
(0,00000)	3,16
0,00204	3,12
0,00412	3,09
0,00620	3,09
0,00811	3,04
0,0102	3,01
0,0122	2,98
0,0142	2,95
0,0162	2,93
0,237	1,57
0,498	0,99
1,000	0,594

Bemerkungen: Die Fig. 6 zeigt, wie die Beziehung (1) in aller Strenge erfüllt ist, sowohl im Gebiet der sehr verdünnten Lösungen wie auch in den konzentrierteren.

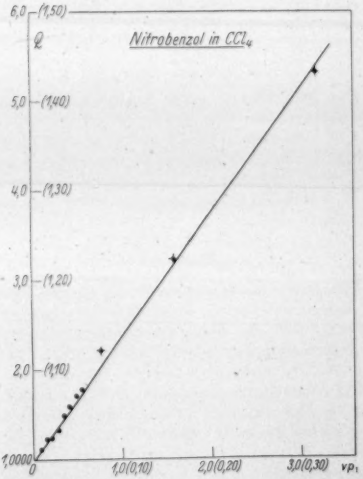


Fig. 6.

1) Dissertation Kopenhagen 1928.

Die Messungen bilden eine Ergänzung der Messungen von L. Lange[1]) und von J. W. Williams und F. Ogg in den Lösungsmitteln Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und Hexan, welche alle unsere Formel bestätigen. Allerdings ist unser c-Wert ($c = 1{,}37$) um einige Prozente höher als da ($c = 1{,}33$), aber das hängt aufs engste mit den verschiedenen Werten des gefundenen Dipolmomentes zusammen und mit der speziellen Wahl der p_0.

Tabelle III.

Amylnitrit.		Äthylnitrit ($T = 0°$ C).	
$p_0 = 0{,}235$, $V = 134.5$ $\mu = 2{,}22$		$p_0 = 0{,}21$, $V = 84.5$ $\mu = 2{,}29$	
Lösungsmittel CCl_4		Lösungsmittel CCl_4	
v	$p - p_0$	v	$p - p_0$
(0,000)	(0,76)	(0,000)	1,41
0,041	0,74	0,049	1,32
0,078	0,73	0,087	1,25
0,241	0,673	0,171	1,14
0,47	0,581	0,378	0,91
1,00	0,440	1,00	0,59

Bemerkungen: Die Genauigkeit ist hier weniger weit getrieben als bei den vorigen Substanzen. Vergleichsmessungen aus der Literatur liegen nicht vor. Die Flüchtigkeit des Äthylnitrits bereitet einige Schwierigkeiten. Die Beziehung (1) ist besonders für Äthylnitrit gut erfüllt; für Amylnitrit ist die Übereinstimmung weniger gut. Der Wert von c ist 1,0.

Fluorbenzol.

Aus dem Dipolmoment und der D.K. der unverdünnten Lösung wurde der Wert von c zu 1,14 bestimmt. Die Linearität wurde nicht geprüft. Gefunden wurde $\mu = 1{,}41$ und $\varepsilon_{25} = 5{,}40$.

Aus den Angaben von Walden und Werner entnehmen wir $\mu = 1{,}39$ und $\varepsilon_{25} = 5{,}25$, woraus für c folgt: $c = 1{,}21$.

Äthylazetat.

Dies wurde ausführlich untersucht, nachdem aus Messungen von C. P. Smyth hervorgegangen war, daß die Konzentrationsabhängigkeit der Polarisation ein spezifisches Verhalten dem Lösungsmittel gegenüber zeigte.

Die Herstellung eines einwandfreien Präparates bereitet einige Schwierigkeiten. Die Substanz wurde in drei Lösungsmitteln untersucht, wobei in Abweichung von den Versuchen von Smyth ein nahezu „normales" Verhalten gefunden wurde. Die Meßergebnisse sind in den Tabellen IV und V enthalten.

Tabelle IV.

Verdünnte Lösungen von Äthylazetat.

$p_0 = 0{,}226$, $V = 98{,}5$, $\mu = 1{,}82$ (1,87 in CCl_4).

Lösungsmittel Benzol		Lösungsmittel CCl_4		Lösungsmittel Hexan	
v	$p - p_0$	v	$p - p_0$	v	$p - p_0$
(0,0000)	0,686	(0,0000)	0,741	(0,0000)	0,699
0,0177	0,677	0,0219	0,726	0,0226	0,688
0,0396	0,670	0,0457	0,709	0,0463	0,670
0,0638	0,656	0,0706	0,696	0,0687	0,658
0,0858	0,647	0,0953	0,679	0,0914	0,646
0,107	0,637	0,119	0,665	0,110	0,639
0,127	0,629				
0,0310	0,675	0,0394	0,709	0,0318	0,679
0,116	0,632	0,125	0,656	0,113	0,628
$c = 1{,}02$,		$c = 1{,}25$,		$c = 1{,}28$.	

Bemerkungen: Die Werte hinter den Klammern sind Kontrollmessungen mit einem anderen Kondensator.

Die Messungen liefern nach Extrapolation keine übereinstimmenden Limitwerte; besonders nicht bei CCl_4, wo ein um 2,5 Proz. höheres Dipolmoment herauskommt.

Die c-Werte wurden für jedes Lösungsmittel gesondert berechnet und sind etwas verschieden. Die Linearität ist ohne Ausnahme erfüllt.

Tabelle V.

Konzentrierte Lösungen von Äthylazetat.

Lösungsmittel Benzol		Lösungsmittel Hexan	
v	$p - p_0$	v	$p - p_0$
(0,00)	(0,692)	(0,00)	(0,692)
0,260	0,576	0,238	0,597
0,502	0,502	0,252	0,590
		0,482	0,515
		0,489	0,512

Bemerkungen: In konzentrierteren Lösungen wird Linearität gefunden mit einem c-Wert 1,05.

Das System Chlorbenzol-Nitrobenzol.

Im Anschluß an die Formel (1) wurde für Mischungen mehrerer Dipolsubstanzen eine erweiterte Formel aufgestellt, zu deren Prüfung das System Chlorbenzol-Nitrobenzol in die Untersuchung einbezogen wurde. Wir geben hier zunächst die gemessenen nebst den berechneten Werten wieder, indem wir für die Berechnungsweise auf die theoretische Arbeit in dieser Zeitschrift verweisen.

1) Für Literaturangaben verweisen wir auf die Arbeit: „Ein Gesetz der korrespondierenden Zustände für flüssige Dielektrika" von A. E. van Arkel und J. L. Snoek (Physik. Zeitschr. **35**, 187, 1934).

Tabelle VI.

Nitrobenzol (A). — Chlorbenzol (B).

v_A	p_{AB} (gem.)	p_{AB} (ber.)
0,000	0,607	0,609
0,235	0,759	0,741
0,515	0,846	0,826
0,757	0,891	0,889
1,000	0,920	0,920

Bemerkungen: Die Messungen liefern hier genauere Werte als die Berechnung, weil in der letzteren Hilfsgrößen benutzt werden (Dipolmomente, c-Werte), welche ihrerseits aus Messungen an verdünnten Lösungen in dipolfreier Lösung abgeleitet wurden. Die Übereinstimmung ist gut angesichts der Tatsache, daß hier zum ersten Male eine Formel gegeben wird, welche die Polarisation der Mischungen anzugeben vermag.

Tabelle VII (Fig. 7).

Azetonitril.

$p_0 = 0{,}21$, $V = 52{,}9$, $\mu = 3{,}45$.

Lösungsmittel Benzol		Lösungsmittel CCl_4		Lösungsmittel Hexan	
v	$p - p_0$	v	$p - p_0$	v	$p - p_0$
(0,0000)	(4,69)	(0,0000)	(4,69)	(0,0000)	(4,69)
0,0021	4,61	0,0014	4,64	0,0021	4,54
0,0038	4,51	0,0031	4,58	0,0034	4,17
0,0064	4,42	0,0035	4,21	0,0045	4,35
0,0068	4,36	0,0077	4,21	0,0071	3,79
0,0150	4,20	0,0125	3,98	0,0142	3,64
0,0279	3,84	0,0242	3,64		
0,0353	2,89	0,0265	3,60		
		0,0975	2,56		
		0,0985	2,60		

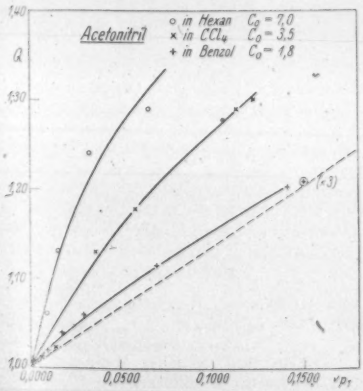


Fig. 7.

Bemerkungen: Präparate verschiedener Reinheit wurden untersucht und zeigten alle dasselbe charakteristische Verhalten (siehe Fig. 7). Das reinste Präparat, auf das die obigen Zahlen Bezug nehmen, zeigte die spezifische Wirkung des Lösungsmittels am prägnantesten (siehe Fig. 7).

Die Q-Linien sind krumm und haben verschiedene Neigung. In Benzol ist die Annäherung an das normale Verhalten am größten.

Tabelle VIII (Fig. 8).

Monochlorazetonitril.

$p_0 = 0{,}25$, $V = 63$, $\mu = 2{,}97$ (Mittelwert).

Lösungsmittel Benzol		Lösungsmittel CCl_4		Lösungsmittel Hexan	
v	$p - p_0$	v	$p - p_0$	v	$p - p_0$
(0,0000)	(2,87)	(0,0000)	(2,85)	(0,0000)	(2,95)
0,0069	2,81	0,0069	2,76	0,0050	2,90
0,0132	2,75	0,0126	2,66	0,0103	2,68
0,0198	2,70	0,0156	2,61	0,0129	2,67
0,0264	2,63	0,0202	2,56	0,0191	2,58
0,0312	2,59	0,0294	2,47	0,0236	2,42

Bemerkungen: Die Genauigkeit ist weniger groß als beim Azetonitril, was wahrscheinlich mit der chemischen Beschaffenheit der Substanz

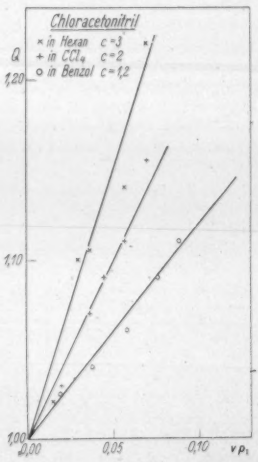


Fig. 8.

im Zusammenhang steht. Die c-Werte weichen aber deutlich weniger voneinander und vom normalen Wert ab (Hexan $c = 3$; CCl_4 $c = 2$; Benzol $c = 1{,}2$).

Dichlorazetonitril.

Die Zahlen streuen zu stark, um die Konzentrationsabhängigkeit messend verfolgen zu können. Für das Dipolmoment finden wir ungefähr: $\mu = 2{,}5$ Debye-Einheiten.

Tabelle IX.

Trichlorazetonitril.

$p_0 = 0{,}26$, $V = 102$, $\mu = 2{,}0$.

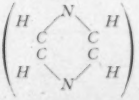
Lösungsmittel CCl_4		Lösungsmittel Benzol	
v	$p - p_0$	v	$p - p_0$
(0,000)	(0,810)	(0,000)	(0,810)
0,011	0,799	0,025	0,807
0,020	0,793	0,052	0,779
0,038	0,778	0,076	0,776
0,050	0,782	0,099	0,756
0,074	0,769		
0,092	0,759		

Bemerkungen: Trotz wiederholter Messungen streuen die Zahlen stark, was mit irgendeiner Instabilität der Substanz zusammenzuhängen scheint.

Soweit die Zahlen überhaupt Schlüsse zulassen, sprechen sie für eine vom Lösungsmittel unabhängige Konzentrationsabhängigkeit, während c ungefähr gleich 0,9 ist.

Die obenstehenden Tabellen enthalten den größten Teil unserer Messungen an Dipollösungen verschiedener Konzentration. Für die theoretische Bearbeitung verweisen wir auf diese Zeitschrift, S. 187. In Zusammenhang mit den zwei ersten, unter Anm. 1 (S. 196) genannten Arbeiten sind einige Dipolmessungen ausgeführt worden, über die im Folgenden berichtet wird. Auch sind noch Messungen an Substanzen mit frei drehbaren Gruppen gemacht worden.

Messungen an den Pyrazinderivaten.

A. Pyrazin. 

Es stand nur eine winzige Menge zur Verfügung, welche im Mikrokondensator untersucht wurde. Zwei Messungen ergaben $\varepsilon_{50} = 2{,}80$, wahrscheinlich ein oberer Grenzwert.

B. Tetramethylpyrazin (in Benzol).

Bei $v = 0{,}0445$ fanden wir $p = 0{,}336$ bei einer fiktiven Dichte $\varrho = 0{,}962$ (aus dem additiven Gesetz berechnet). Es folgt $\mu = 0{,}45 \cdot 10^{-18}$. Wahrscheinlich ist das reine Präparat ganz dipolfrei.

C. 2–5-Dimethylpyrazin (para).

Gemessen wurde:

T	ε	ϱ
20°	2,436	0,9887
35°	2,415	0,9747
50°	2,397	

Der niedrige Wert von ε läßt schon Dipolfreiheit vermuten. Man berechnet: $\frac{dP}{dT} = +0{,}01$, was diese Vermutung bestätigt.

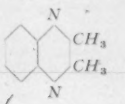
Messungen an einem noch reineren Präparat ergaben: $\varepsilon = 2{,}374$ bei 25°, $\varepsilon = 2{,}336$ bei 50°, also einen um 2 Proz. niedrigeren Wert.

D. 2–6-Dimethylpyrazin (meta).

T	ε	ϱ
35°	2,653	0,9812
50°	2,609	0,9647
65°	2,563	0,9502

Hieraus wurde $\frac{dP}{dT}$ zu $-0{,}0067$ berechnet und aus der Differenz mit dem 2–5-Derivat der wahrscheinlichste Wert des Momentes berechnet. Resultat: $\mu = 0{,}53$.

E. 2–3 Dimethylchinoxalin.



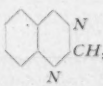
$T = 25°$.

Benzol: $\varepsilon = 2{,}280$, $\varrho = 0{,}8730$.

9,31 g Benzol + 0,341 g Dimethylpyrazin: $\varepsilon = 2{,}312$, $\varrho = 0{,}8797$.

Daraus berechnet sich: $p = 0{,}32$, also ist die Substanz dipolfrei, da man für p_0 denselben Wert findet.

F. α-Methylchinazolin.



in Benzol 25°.

Gefunden wird bei einer Molkonzentration: $f = 0{,}03$, $P = 142{,}7$. Schätzen wir P_0 ab auf 39, so folgt: $\mu = 2{,}2$.

2—5-Dimethylpyrazin als Lösungsmittel.

Tabelle X.

Äthylalkohol.

$p_0 = 0{,}226$, $V = 57{,}2$, $\mu = 1{,}86$.

v	$p - p_0$
(0,0000)	(1,267)
0,0392	1,244
0,0650	1,230
0,159	1,183
0,177	1,180

Bemerkungen: Man berechnet hieraus: $c = 0{,}32$. Der Wert von μ ist um etwa 10 Proz. höher als der normale.

Äthylenchlorid.

$T = 25°$ $v = 0{,}032$ $p = 1{,}00$

$T = 50°$ $v = 0{,}029$ $p = 0{,}86$

Zum Vergleich die Messungen von L. Meyer in Benzol:

$T = 25°$ $v = 0{,}023$ $p = 1{,}07$

$T = 50°$ $v = 0{,}067$ $p = 0{,}97$

Äthylenbromid.

In der Tabelle XI lassen wir zuerst Kontrollmessungen in Benzol folgen, zusammen mit den Messungen von C. P. Smyth. Die Übereinstimmung ist vollkommen.

Tabelle XI.

Äthylenbromid in Benzol $50° \; v = 88{,}8$.

Verfasser		C. P. Smyth	
v	p	v	p
0,020	0,766	0,0248	0,750
0,030	0,741	0,0467	0,703
0,053	0,683	0,0471	0,690
0,130	0,630		

Bemerkungen: Die Kontrollmessungen reichen sogar aus, um die Konzentrationsabhängigkeit zu untersuchen. Gefunden wird: $c = 1{,}17$, ein nahezu normaler Wert.

In einer Lösung von Dimethylpyrazin wurde bei 50° folgendes gemessen: $v = 0{,}0286$, $p = 0{,}844$. Aus den obigen Zahlen ergibt sich, daß die Polarisation des Äthylenbromids in 2,5-Dimethylpyrazin noch höher ist als in Benzol, die des Äthylenchlorids dagegen nicht.

Eindhoven (Holland), den 2. Oktober 1933, Naturkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken.

(Eingegangen 5. Januar 1934.)

Rotationsmagnetische Effekte: Geschichte und Ergebnisse.

Von S. J. Barnett.

Bisher sind zwei rotationsmagnetische Erscheinungen entdeckt worden:

(1) Magnetisierung durch Rotation (1914), gewöhnlich unter dem Namen Barnett-Effekt bekannt, und

(2) Rotation durch Magnetisierung, bekannt unter dem Namen Einstein-de Haas-Effekt.

Jede dieser Erscheinungen kann als die Umkehrung der anderen betrachtet werden. In der physikalisch-wissenschaftlichen Literatur — in Zeitschriften, Hand- und Lehrbüchern — sind in den letzten achtzehn Jahren sehr zahlreiche Hinweise auf diese Effekte gemacht worden. In den meisten Fällen wurde die Priorität der Entdeckung, sowohl explizite als auch implizite, Einstein und de Haas zugeschrieben, und häufig sind hinsichtlich der Natur der experimentellen Ergebnisse ernstlich Irrtümer vorgekommen[1]). Da Irrtümer in beiden Punkten noch oft begangen werden, halte ich es für wichtig, hier einige der hauptsächlichsten Tatsachen, sowohl historische als auch wissenschaftliche, hervorzuheben. Es soll dies so kurz als möglich geschehen. Ein viel ausführlicherer (historischer und beschreibender) Bericht über diese Fragen ist kürzlich in der Zeitschrift „Physica" (1933, XIII, 8) veröffentlicht worden.

Alle rotationsmagnetischen Versuche haben es zu tun mit dem Verhalten des Elementar- (Molekular-) Magneten als Kreisel. Sie liefern weder eine Bestimmung des magnetischen Momentes des Elementarmagneten, noch eine Bestimmung seines Drehimpulses; sie gestatten aber die Bestimmung des Verhältnisses des Drehimpulses zu dem magnetischen Moment oder des rotationsmagnetischen Verhältnisses, das nachstehend mit ϱ bezeichnet werden soll. Für verschiedene Modelle des Elementarmagneten kann diese Fundamentalgröße theoretisch errechnet werden; so ist sie z. B. für ein sich in einer Kreisbahn bewegendes Elektron $2\,m/e$, für ein Lorentz-Elektron mit Spin m/e. Landé's Aufspaltungsfaktor für ein Atom in irgendeinem Zustande ist der reziproke Wert von ϱ, ausgedrückt durch $2\,m/e$, das heißt $1/g = \varrho/2\,m/e$.

Die ersten rotationsmagnetischen Experimente, die veröffentlicht sind, wurden im Jahre

1) Es ist sogar behauptet worden, daß mein rotationsmagnetischer Effekt mit diamagnetischen Substanzen erhalten wurde.

1861 oder noch früher von Maxwell[1]) angestellt, der den Versuch machte, herauszubekommen, ob ein magnetisierter Eisenstab (infolge der latenten Drehimpulse seiner Molekularmagnete) die Eigenschaften eines Kreisels hat. Das Ergebnis war wegen äußerer Störungen und einer nicht ausreichenden Empfindlichkeit des Apparates negativ.

Im Jahre 1890 oder kurz vorher versuchte John Perry[2]) einen Eisenstab durch Rotation zu magnetisieren, jedoch mit negativem Ergebnis. Im Jahre 1903[3]) begann ich (unter Assistenz von L. J. H. Barnett) nach Effekt (1) zu suchen, hatte jedoch bis 1914 keinen Erfolg. Erst in der ersten Hälfte des zuletzt genannten Jahres wurden abschließende Ergebnisse erhalten. Diese wurden im November 1914 der Akademie der Wissenschaften in Ohio vorgelegt und im Dezember desselben Jahres mit ergänzenden und verbesserten Versuchen der Amerikanischen Physikalischen Gesellschaft.

Bei diesen Versuchen (an kalt gewalztem Stahl), die die ersten erfolgreichen rotationsmagnetischen Experimente waren, die je gemacht und auch die ersten, die veröffentlicht wurden (durch Vorlegung bei bekannten wissenschaftlichen Körperschaften), wurde ϱ negativ gefunden (wodurch bewiesen wurde, daß die sich im Elementarmagneten oder im Ampèreschen Kreisstrom bewegende Elektrizität negativ ist) und von der Größe $1{,}02 \times m/e$ (damals allerdings nicht in Vielfachen von m/e angegeben, weil die Theorie noch nicht vollständig entwickelt war). Im wesentlichen dasselbe Ergebnis wurde nochmals Anfang des Jahres 1915 erhalten mit noch weiter verbesserter Apparatur. Der dabei gefundene Wert für ϱ war $0{,}96 \times m/e$. Diese letztere Arbeit wurde der Amerikanischen Physikalischen Gesellschaft im April 1915[4]) vorgelegt.

Die Suche nach dem umgekehrten Effekt (2), Rotation durch Magnetisierung, wurde zum erstenmal angeregt und begonnen von O. W. Richardson[5]) im Jahre 1907. Die Versuche waren nicht erfolgreich, aber Richardson arbeitete die vollständige Theorie dieses Effektes (2) aus. Die Theorie dieses Effektes (2) wurde von mir bedeutend vereinfacht und im Jahre 1914[4]), als die Versuche über den Effekt (1) beschrieben wurden, den oben erwähnten wissenschaftlichen Gesellschaften vorgelegt. Genau dieselbe vereinfachte Theorie des Effektes (2) wurde der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Februar und April 1915 von Einstein und de Haas[1]) vorgelegt, die gleichzeitig die ersten erfolgreichen Experimente über diesen Effekt (2) (an Eisen) beschrieben. Das Vorzeichen von ϱ konnten sie jedoch nicht mit Sicherheit feststellen, und für seine Größe fanden sie das Doppelte des von mir im vorhergehenden Jahre erhaltenen Wertes, von dem man jetzt weiß, daß er annähernd richtig ist. Einstein und de Haas glaubten bewiesen zu haben, daß das Vorzeichen von ϱ negativ ist; Lorentz zeigte jedoch bald, daß ihre Experimente nicht geeignet waren, das Vorzeichen festzustellen[2]). Im Jahre 1916 bewiesen beide in getrennten Arbeiten[3]), daß das Vorzeichen negativ ist, wodurch sie ihre Entdeckung vervollständigten und das von mir im Jahre 1914 erhaltene Vorzeichen von ϱ bestätigten. Weder Einstein noch de Haas erhielten je die richtige Größe von ϱ.

Die quantitative Theorie des Effektes (1) verdanken wir teils Einstein und de Haas[1]), teils dem Verfasser[4]) dieses Artikels; die erste vollständige und richtige Theorie wurde im Jahre 1915 vom Verfasser gegeben.

Eine dritte Untersuchung über den Effekt (1) mit Hilfe einer anderen Methode wurde von mir im Jahre 1917[5]) veröffentlicht. Bei dieser Untersuchung handelte es sich um Eisen, Nickel und Kobalt, und sie war die erste erfolgreiche rotationsmagnetische Arbeit an anderen Stoffen als Eisen. Die für ϱ erhaltenen Werte waren beträchtlich größer als m/e, aber bedeutend kleiner als $2\,m/e$ infolge eines erst später entdeckten systematischen Fehlers[6]).

Gewisse Umstände hinderten Einstein und de Haas an der Weiterverfolgung der Arbeiten über den Effekt (2). Diese wurden zuerst von J. Q. Stewart[7]) vervollständigt, der im Jahre 1918 in einer eingehenden Untersuchung sowohl an Eisen als auch an Nickel für ϱ den mittleren Wert von $0{,}98 \times m/e$ fand mit einem Fehler von 15 Proz., wodurch quantitativ meine erste Arbeit über den Effekt (1) bestätigt wurde.

Eine vierte und sehr sorgfältige Untersuchung des Effektes (1) an vielen ferromagnetischen Stoffen wurde von L. J. H. Barnett und

1) Maxwells Electricity and Magnetism, § 575.
2) John Perry, Spinning Tops, S. 112 (Fußnote), 1890.
3) S. J. Barnett, Science **30**, 413, 1909.
4) S. J. Barnett, Phys. Rev. **6**, 171, 1915; Science **42**, 163, 459, 1915; Phys. Rev. **6**, 239–270, 1915.
5) O. W. Richardson, Phys. Rev. **26**, 248, 1908.

1) A. Einstein und W. J. de Haas, Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 152, 1915.
2) Siehe A. Einstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 203, 1915.
3) A. Einstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 173, 1916; W. J. de Haas, ibid. **18**, 423, 1916.
4) a. a. O. S. 204, Anm. 4, 1. Spalte.
5) S. J. Barnett, Phys. Rev. **10**, 7, 1917.
6) S. J. Barnett, J. Wash. Acad. Sci. **11**, 162, 1921.
7) J. Q. Stewart, Phys. Rev. **11**, 100, 1918.

dem Verfasser im Jahre 1925[1]) ausgeführt. Diese ergab $1{,}06 \times m/e$ als Durchschnittswert von ϱ mit einem Fehler, der schätzungsweise nicht größer als 2 Proz. sein dürfte.

In der Zwischenzeit sind mehrere ausgezeichnete Untersuchungen über den Effekt (2) in der Schweiz[2]), in Schweden[3]) und England[4]) angestellt worden, die alle für ϱ innerhalb der von den betreffenden Autoren geschätzten experimentellen Fehler den Wert m/e ergaben. Die englischen Forscher betrachteten ihre Ergebnisse innerhalb 1 Proz. als richtig.

Größtenteils wegen der Unstimmigkeit zwischen diesen letzten Ergebnissen über Effekt (2) und den in der ausführlichen Arbeit von 1925 über Effekt (1) erhaltenen unternahm ich vor einigen Jahren mit verbesserten Methoden eine sehr eingehende Untersuchung des Effektes (2). Ein ausführlicher Bericht über denjenigen Teil der Arbeit, in dem es sich um Weicheisen und Permalloy handelt, wurde im Jahre 1931[5]) veröffentlicht und gab für die ϱ-Werte der beiden Substanzen $1{,}04 \times m/e$ bzw. $1{,}05 \times m/e$ mit Fehlern von wahrscheinlich weniger als $^1/_2$ Proz. an. Die Arbeit über die viel schwieriger zu behandelnden Stoffe Nickel und Kobalt liegt gerade jetzt zur Veröffentlichung bereit. Die für diese Stoffe erhaltenen ϱ-Werte sind $1{,}06 \times m/e$ und $1{,}7 \times m/e$ mit Fehlern von wahrscheinlich weniger als 1 Proz. für Nickel und etwa 1 Proz. für Kobalt.

Diese Ergebnisse über den Effekt (2) stimmen alle innerhalb der verhältnismäßig kleinen experimentellen Fehler mit den vom Verfasser und L. J. H. Barnett über den Effekt (1) erhaltenen überein. Betreffs der Unstimmigkeit zwischen diesen Ergebnissen und den von den englischen Physikern erhaltenen ist im Jahre 1931 in der erwähnten Arbeit gezeigt worden, daß sie wahrscheinlich der Tatsache zuzuschreiben ist, daß gewisse schwerwiegende systematische Fehler in der englischen Arbeit weder vermutet, noch beseitigt wurden. Diese selben Fehler, die in der Arbeit von Einstein und de Haas nicht beseitigt waren, erklären zweifellos den hohen ϱ-Wert in ihrer Untersuchung. Es ist auch wahrscheinlich, daß die kürzlich erschienene ausgezeichnete Arbeit von Sucksmith über paramagnetische Substanzen wenigstens unter einem dieser systematischen Fehler bis zu einem gewissen Grade leidet. Diese Fehler werden in der später erscheinenden Arbeit, die hauptsächlich die Ergebnisse an Kobalt und Nickel behandelt, ausführlicher besprochen werden.

Zum Schlusse möchte ich noch bemerken, daß Einstein und de Haas, die in keiner Weise für das Entstehen der irrtümlichen und herrschenden Ansicht über ihre Priorität in der Entdeckung der rotationsmagnetischen Erscheinungen verantwortlich sind, keinerlei Kenntnis von meiner früheren Arbeit hatten, als ihre ersten Berichte veröffentlicht wurden. Als sie durch einen europäischen Freund zum ersten Male von dieser Arbeit hörten, machten sie sofort auf dieselbe aufmerksam[1]). Einstein schrieb mir später, daß er von meiner Priorität überzeugt sei, und für den Fall, daß ich etwas über diesen Gegenstand veröffentlichen wollte, ermächtigte er mich, diese seine Ansicht bekanntzugeben. Noch später äußerte er in einem Gespräch den Wunsch, daß die zwei entdeckten rotationsmagnetischen Erscheinungen als eine betrachtet und die ganze Entdeckung mir zugeschrieben würde. Hiergegen erhob ich Einspruch, da mir dies offenbar ungerecht erscheint. Die beiden umkehrbaren Effekte haben sicher den gleichen Ursprung, aber ihre Erscheinungsform ist ganz verschieden. Einer davon wurde von mir entdeckt (unter Assistenz von Frau Barnett), der andere etwas später von Einstein und de Haas. Der irrtümliche Eindruck hinsichtlich der Priorität ist zweifellos der Tatsache zuzuschreiben, daß beide Effekte während des Weltkrieges entdeckt wurden, als jeder Gedankenaustausch, besonders zwischen Europa und Amerika, nur langsam und unter Schwierigkeiten erfolgte. Hinzu kommt noch der Umstand, daß meine erste Arbeit erst einige Monate nach ihrer durch Vorlegung bei Gelehrten Gesellschaften erfolgten Bekanntgabe gedruckt worden ist.

1) S. J. Barnett und L. J. H. Barnett, Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences **60** (Nr. 2), 125 bis 216, 1925. Wegen früherer Berichte siehe J. Wash. Acad. Sci. **11**, 162, 1921; Phys. Rev. **17**, 404, 1921; ibid. **20**, 90, 1922.

2) E. Beck, Ann. d. Phys. **60**, 109, 1919.

3) G. Arvidsson, Physik. Zeitschr. **21**, 88, 1920.

4) A. P. Chattock und L. F. Bates, Phil. Trans. (A) **233**, 257, 1923; W. Sucksmith und L. F. Bates, Roy. Soc. Proc. (A) **104**, 499, 1932; W. Sucksmith, ibid. **108**, 638, 1925.

5) S. J. Barnett, Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences **66** (Nr. 8), 273—348, 1931.

1) A. Einstein und W. J. de Haas, Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 420, 1915.

Los Angeles, University of California und Pasadena, Cal. Institute of Technology.

(Eingegangen 11. Oktober 1933.)

BERICHTE.

Über kurze und sehr kurze elektrische Wellen.[1])

Von A. Scheibe.

Die kurzen und die sehr kurzen elektrischen Wellen sind seit Einführung des Rundfunks, der in mancher Weise eine Verlängerung der Wellenskala nach der kurzwelligen Seite erzwang, erheblich in den Vordergrund des technischen und wissenschaftlichen Interesses gerückt. Für die Technik ergibt sich z. B. die Erzielung großer Reichweiten im drahtlosen Dienst unter Ausnutzung der Strahlenbündelung bei verhältnismäßig geringer Senderleistung; für die Wissenschaft eröffnet sich u. a. die Möglichkeit, Aufschlüsse über den Zustand der oberen Atmosphäre (Ionosphäre) der Erde zu erhalten.

Die Fachliteratur über das Arbeitsgebiet der kurzen und der sehr kurzen Wellen hat einen außerordentlichen Umfang angenommen. Kohl[2]) führt in einer Zusammenfassung über die Erzeugung sehr kurzer Wellen bereits im Jahre 1930 130 Originalarbeiten an; Försterling und Lassen[3]) zitieren im Jahre 1931 56 Originalarbeiten, die sich mit den Ausbreitungsphänomen der kurzen Wellen befassen; allein im Jahrgang 1933 der Hochfrequenztechnik und Elektroakustik sind wiederum nicht weniger als 37 Originalarbeiten und Referate über beide Gebiete veröffentlicht. Es ist bei einer solchen Produktivität verständlich, daß der Spezialist auf diesen Gebieten nur mit Mühe den Überblick über das Gesamtmaterial behält, daß dagegen der auf anderen Gebieten speziell Tätige verwirrt vor der Fülle des Gebotenen stehen muß.

Die folgende Zusammenfassung wird daher in ganz großen Zügen und in möglichster Kürze Wichtigstes über Erzeugung, Ausbreitung und Anwendung der kurzen und sehr kurzen elektrischen Wellen mitteilen, wobei das Außerachtlassen dieser oder jener Tatsache, dieses oder jenes Erklärungsversuches der Erscheinungen kein Für oder Wider im Streit der Meinungen sein soll. Die Zusammenfassung richtet sich dabei nicht an den Spezialisten, sondern an den allgemeininteressierten Physiker.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist es nötig, eine Einteilung des Wellenlängengebietes der Wellengröße nach vorzunehmen:

a) Lange Wellen von etwa 2000 m an aufwärts,
b) mittlere Wellen von etwa 100 bis 2000 m,
c) kurze Wellen von etwa 10 bis 100 m,
d) sehr kurze Wellen von wenigen cm bis 10 m.

Die 2000-m-Grenze ist ziemlich willkürlich gewählt, sie grenzt das Gebiet von 100 m bis 2000 m, in dem die Wellen der Rundfunksender nebst Wellen des Behördendienstes untergebracht sind, von dem Gebiet des kommerziellen Langwellenverkehrs ab. Die elektrischen Wellen unter a) und b) pflanzen sich in erster Linie längs der Erdoberfläche (Zenneckwellen, Flächenwellen) fort. Es treten jedoch schon hier und ganz besonders im kurzwelligen Gebiet von b) Ausbreitungserscheinungen (Schwund!) auf, die die Mitbeteiligung der oberen Atmosphäre der Erde an der Wellenführung erkennen lassen. Die Wellen des Gebietes c) unterliegen in ihrer Ausbreitung durchaus dem elektrischen Zustand der oberen Atmosphäre; sie werden im kommerziellen Fernverkehr über große Reichweiten verwendet. Die Wellen unter 10 m, Gebiet d), folgen in ihrer Ausbreitung optischen Gesetzen; sie sind dabei unabhängig von der oberen Atmosphäre. Es ist kaum nötig, darauf hinzuweisen, daß die Grenzen bei 100 und 10 m fließend sind. In der Fachliteratur werden die Wellen des Gebietes d) auch unter dem Schlagwort Ultrakurzwelle, Mikrowelle, erfaßt.

Zur Geschichte der kurzen und sehr kurzen elektrischen Wellen ist zu erwähnen, daß die anfänglichen Versuche von Hertz und Marconi mit den kurzen gedämpften Dezimeter- und Meterwellen ausgeführt wurden; die Entwicklung ging dann zu immer längeren Wellen über, bis schließlich der Maschinensender der Großstationen mit Wellenlängen von 18 km und mehr arbeitete.

Der ungeheure Aufschwung des Röhrensenders führt zu einer immer engeren Belegung des verfügbaren Wellenbandes, das zu Zeiten des Entwicklungsstadiums des Rundfunks für die Radioamateure nur noch Wellenlängen unter 100 m frei ließ. Es ist unbestreitbar das Verdienst der Radioamateure, der Wissenschaft und Technik die praktische Verwendbarkeit der Wellen unter 100 m wieder vor Augen geführt und damit der Kurzwellentechnik neuen Auftrieb gegeben zu haben. Hierzu soll an dieser Stelle bemerkt werden, daß zwar im drahtlosen Fernverkehr die kurzen Wellen in sehr vielen Fällen die Langwellen ersetzen können, daß sie aber den Einsatz von Langwellenstationen zur Sicherung der unbedingten Aufrechterhaltung des Fernverkehrs noch nicht überflüssig machen.

1) Nach einem Vortrag im Kolloquium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

2) K. Kohl, Erg. d. exakt. Naturw. **9**, 275, 1930.

3) K. Försterling und H. Lassen, Zeitschr. f. techn. Phys. **12**, 453, 502, 1931; s. a. H. F. Techn. u. El. Ak. **42**, 158, 1933.

Die Erzeugung kurzer und sehr kurzer Wellen.

Allgemeines.

Die Erzeugung der kurzen und sehr kurzen elektrischen Wellen erfolgt in erster Linie mit dem rückgekoppelten Röhrensender; das prinzipielle Schaltbild zeigt Abb. 1. Der Anodenschwingungskreis ist hier mit dem Gitterkreis induktiv gekoppelt. Bei Wellenlängen über 100 m bereitet es weiter keine großen Schwierigkeiten, mit einem einzigen Sender dieser Schaltung in einem breiten Wellenlängenband Schwingungen gleichmäßiger Energie zu erhalten, so daß z. B. zur Erzeugung von Normalwellen im Gebiete von 100 bis 300000 m mit zwei etwas verschieden dimensionierten Sendern auszukommen ist. Dabei empfiehlt es sich, für Wellen von 100 bis 30000 m die Schaltung der weiter unten besprochenen Abb. 3 zu benutzen.

In dem Wellenlängengebiet unter 100 m werden die Röhrensender hinsichtlich ihrer Energie sehr selektiv; es ist nicht mehr möglich, über einen großen Variationsbereich der Wellenlänge eine gleichmäßige Schwingungsenergie zu erhalten, so daß z. B. schon für die einfachen Zwecke der Wellenlängenmessung zwischen 10 und 100 m mit dem Einsatz von mehr als vier verschieden dimensionierten Sendern zu rechnen ist.

Zu der Schwierigkeit der Erzeugung von Schwingungen guter Energie in einem größeren Variationsbereich tritt als weitere die immer stärker hervortretende Ungeeignetheit des Röhrensenders zur Erzielung kleiner Wellenlängen hervor.

Eine kurze Betrachtung über die Wellenlängenabhängigkeit und die Rückkoppelungsbedingungen für einen Sender möge dies klarstellen:

a) Die Wellenlänge λ eines Röhrensenders ergibt sich aus den Daten seines Anodenschwingungskreises in sehr guter Annäherung zu

$$\lambda = k\sqrt{LC},$$

worin L und C Induktivität und Kapazität des Schwingungskreises sind. Theoretisch soll danach λ prozentisch wie $\frac{\Delta L}{2}$ bzw. $\frac{\Delta C}{2}$ abnehmen; in Praxis widerstrebt jedoch diesem der mit abnehmendem L bzw. C des eigentlichen Schwingungskreises zunehmende Einfluß der Induktivitäten der Zuleitungen von den Röhrenelektroden zu dem Schwingungskreis bzw. der Röhrenkapazitäten zwischen Anode, Gitter, Kathode und der unvermeidlichen Schaltkapazitäten. Letztere sind z. B. parallel zu C liegend zu denken (gestrichelte Kapazitäten der Abb. 1).

b) Die Aufrechterhaltung ungedämpfter Schwingungen im Sender fordert für das Verhältnis der im Gitterkreis vom Anodenkreis her induzierten Wechselspannung U_g zur Anodenkreiswechselspannung U_a einen bestimmten Betrag, der durch den Röhrendurchgriff D, den Röhrenwiderstand R_i und den Widerstand $R_a = \frac{L}{CR}$ des Anodenkreises zu $D \cdot \left(1 + \frac{R_i}{R_a}\right)$ bestimmt ist. Dieser Betrag (Rückkopplungsfaktor K genannt) erreicht bei optimaler Leistung des Senders den Wert $2D$. Da nun D bei normalen Senderöhren bis zu 0,1 beträgt, so ist damit zur Aufrechterhaltung der Schwingungen im optimalen Fall eine Gitterwechselspannung nötig, die ein Fünftel der Anodenwechselspannung betragen muß. Mit abnehmender Wellenlänge wird es jedoch z. B. infolge des anwachsenden Leitwertes der der Gitterspule parallel liegenden Gitterkathodenkapazität und Absinkens von R_a immer schwieriger, dieser optimalen Rückkopplungsbedingung auch nur angenähert gerecht zu werden.

c) Die Betrachtungen nach a) und b) setzen voraus, daß die Laufdauer des Elektrons zwischen den Röhrenelektroden gegenüber der Schwingungsdauer des hochfrequenten Wechselstroms vernachlässigt werden kann. Bei den Wellen von 1 m abwärts ist dies im allgemeinen nicht mehr der Fall. Die Schwierigkeiten der Schwingungsanfachung der Röhre vermehren sich, da dann Elektronenstrom und steuernde Gitterspannung nicht mehr in Phase sind. Ein Versuch, diese Verhältnisse rechnerisch mit Hilfe ultradynamischer Schwingungskennlinien zu erfassen und damit gleichzeitig die Brücke von den reinen Rückkopplungsschwingungen zu den Barkhausen- und Kurz-Schwingungen zu schlagen, wurde von Hollmann[1]) unternommen.

Alle Versuche, mit der Wellenlänge soweit als überhaupt möglich herabzukommen, erstreckten sich daher darauf, den Einfluß der zusätzlichen schädlichen Induktivitäten und Kapazitäten zu unterdrücken und den Rückkopplungsfaktor durch Aufsuchen besserer Rückkopplungsmöglichkeiten, als z. B. nach Abb. 1 erreichbar, möglichst dem Optimum zu nähern. Dabei blieb es nicht aus, daß außerordentlich viele verschiedene, man möchte sagen, individuelle Schaltungen entwickelt wurden, die im allgemeinen nur in einem ganz schmalen Wellenlängenbereiche wirksam waren, und daß

1) H. E. Hollmann, Sitz.-Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss., Phys.-Math. Kl. **6**, 294, 1933. Ref. in H. F. Techn. u. El. Ak. **42**, 32, 1933.

weiterhin die Konstruktion spezieller Kurzwellenröhren erforderlich wurde.

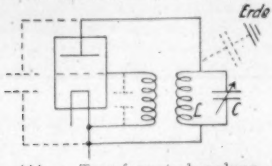


Abb. 1. Transformatorkopplung.

Kurzwellenröhren[1]), wie z. B. die RS 229g von Telefunken (Abb. 2), zeichnen sich z. B. dadurch aus, daß Anode und Gitter getrennt an

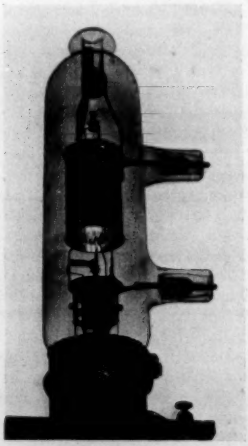


Abb. 2. Kurzwellenröhre RS 229 g von Telefunken.

der Seite des Glaskörpers herausgeführt sind, wodurch die zwischen Gitter und Kathode liegende schädliche Kapazität gegenüber dem sonst bei Gitterdurchführung durch den Röhrenfuß üblichen Wert vermindert wird. Die Gitterdurchführung ist hierbei sehr reichlich dimensioniert, um die hohen Gitterströme, die 20—30 Ampere betragen können, unschädlich zu führen.

Einige Rückkoppelungsschaltungen.

Schon im Gebiet der mittleren Wellenlängen ist es vorteilhaft, die induktive Rückkoppelungsschaltung oder Transformatorschaltung der Abb. 1 unter Einfügung der Gitterspule in die Schwingkreisspule selbst durch die induktive Spannungsteilerschaltung der Abb. 3 zu ersetzen.

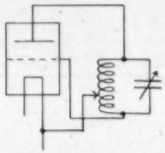


Abb. 3. Induktive Spannungsteilerschaltung.

Bei den kurzen Wellen empfiehlt sich statt der induktiven die kapazitive Spannungsteilerschaltung der Abb. 4, die gegenüber Abb. 3 eine bequemer veränderbare Rückkoppelung und infolge der Serienschaltung der Kapazitäten eine zusätzliche Wellenlängenverringerung ergibt. Zur Vermeidung von Aufladungen des Gitters ist dieses über einen hochohmigen Ableitewiderstand mit der Kathode zu verbinden.

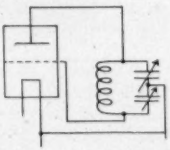


Abb. 4. Kapazitive Spannungsteilerschaltung.

Bei Wellen unter 10 m bewährt sich recht gut eine Schaltung nach Abb. 5, bei der die Rückkopplung von Anoden- zum Gitterkreis über die innere Röhrenkapazität erfolgt. Die Wellenlängenänderung erfolgt durch posaunenähnliches Verlängern und Verkürzen des rechteckigen Anoden- und Gitterkreises. Bei einer Länge $AB = 22{,}5$ cm und $CD = 18{,}4$ cm kann unter Verwendung einer RS-55-Senderöhre mit einer Wellenlänge von 5 m gerechnet werden.

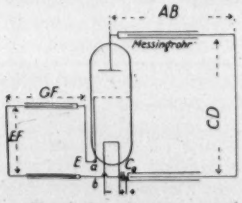


Abb. 5. Kurzwellenschaltung mit innerer Rückkopplung.

Abänderungen dieser Schaltungen, die insbesondere Lechersche Paralleldrahtsysteme als Schwingungskreis zwischen Anode und Gitter der Röhre legen, gestatten, die Wellenlänge auf weniger als 1 m herabzudrücken.

1) Über Röhren für $\lambda < 1\,m$ in Rückkoppelungsschaltung s. a. B. J. Thompson and G. M. Rose, Journ. Proc. Inst. Rad. Eng. **21**, 1707, 1933. Zus. Ber. über Röhren s. W. E. Rühle, Telef.-Ztg. **13**, Nr. 61, S. 5, 1932.

Außerordentlich unangenehm ist bei den eben besprochenen Schaltungen das Mitschwingen der Zuleitungen von den Spannungsquellen zur Anode bzw. Kathode. Man muß viel Mühe darauf verwenden, durch Einschalten geeigneter Drosseln den Übertritt der Hochfrequenzenergie auf die Zuleitungen zu verhindern. Je kürzer die Wellen werden, um so weniger gelingt dies.

Eine Abhilfe dagegen bringt die Verwendung von zwei Senderöhren in der Gegentaktschaltung. Die beiden Röhren der Abb. 6 schwingen

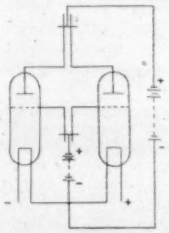


Abb. 6. Gegentaktschaltung.

im Gegentakt, so daß bei symmetrischem Aufbau des Senders, bei dem z. B. bei kurzen Wellen als Anoden- und Gitterkreis ein Lechersches Drahtsystem verwendet wird, die Spannungszuleitungen in bequem auffindbaren Knotenpunkten der hochfrequenten Wechselspannungen angelegt werden können. Die Anbringung von Drosseln in den Zuleitungen erübrigt sich damit. Auch mit dieser Schaltung sind Wellenlängen bis unter 1 m erreichbar. Bei einer Wellenlänge von 1,3 m hat sich z. B. unter Abgabe von 1,5 W Hochfrequenzenergie die REN 904 bewährt[1]).

Nach Marconi ist es möglich, mit der Gegentaktschaltung bis auf 26 cm Wellenlänge herabzukommen. Die kalorimetrisch gemessene Leistung eines solchen Dezimeterwellensenders wurde zu 3,5 Watt bestimmt.

Nach ähnlichem Prinzip ist der 3-m-Sender[2]) von Esau aufgebaut, dessen Schaltung Abb. 7

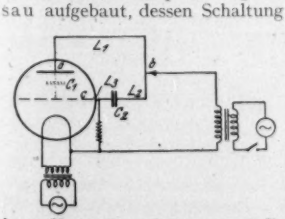


Abb. 7. Kurzwellenschaltung nach Esau.

zeigt. Der Schwingungskreis besteht aus der Serienschaltung L_1, L_2, C_2, L_3, C_1. Die Anodengitterkapazität der zweiten Röhre nach Schaltung von Abb. 6 ist hier durch den Kondensator C_2 gebildet. Der Rückkopplungsfaktor K wird durch Verschiebung des Anodenspannungsanschlußpunktes b längs des Drahtrechteckes auf seinen günstigsten Wert gebracht. Der Abgriff der galvanisch angekoppelten Antenne wird ebenfalls durch Verschiebung des Anschlußpunktes auf dem Drahtrechteck günstigst ermittelt. Die Einschaltung von Drosseln, insbesondere in den Heizkreis, ist nötig. Die Hochfrequenzleistung des Senders ist mit dem Telefunkenrohr RS 207 II auf 700 W zu bringen.

Sender nach Barkhausen und Kurz.

Mit den Rückkoppelungsschaltungen läßt sich nach dem oben Gesagten die Metergrenze in der Wellenlängenskala unterschreiten. Man erreicht damit das Wellenlängengebiet, in dem die Dauer der Schwingungen des Senders mit der Laufdauer der Elektronen zwischen den Röhrenelektroden vergleichbar wird. Man erhält so den Übergang zur Schwingungserregung nach Barkhausen und Kurz. Das Prinzipschaltbild zeigt Abb. 8.

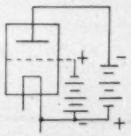


Abb. 8. Kurzwellenschaltung nach Barkhausen und Kurz.

Auffallendes Merkmal dieser Schaltung ist das Fehlen eines äußeren Schwingungskreises. Die Schwingungen entstehen bevorzugt bei zylindrisch-symmetrischen Röhren mit positivem Gitter und negativer Anode. Die Messungen ergeben, daß die Wellenlängen von den Radien der Elektroden und den angelegten Spannungen bestimmt werden. Bei konstanter Anodenspannung ergibt sich für die Abhängigkeit von der Gitterspannung E_g

$$\lambda^2 E_g = \text{const.}$$

Das Entstehen der Schwingungen läßt sich aus einem Tanz der Elektronen um das Gitter herum unter der Einwirkung des beschleunigten Feldes des Gitters und des bremsenden Feldes der Anode erklären. Die Dauer der elektrischen Schwingung ist dann gleich der Dauer eines einmaligen Umlaufes eines Elektrons.

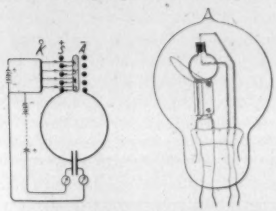
In Wirklichkeit liegen die Dinge wesentlich komplizierter, als daß sie durch diese einfache Arbeitshypothese, die natürlich einen sehr wahren Kern hat — denn die Laufdauer der Elektronen zwischen den Elektroden wird bei diesen

1) A. Esau und W. Köhler, H. F. Techn. u. El. Ak. **41**, 153, 1933.
2) H. Wechsung, H. F. Techn. u. El. Ak. **31**, 176, 1928.

kurzen Wellen ja unbedingt mit der Schwingungsdauer kommensurabel –, dargestellt werden kann. Es soll nur auf einige wenige Erscheinungen hingewiesen werden, die dazu führten, daß außerordentlich viel theoretische und experimentelle Arbeiten mit den Barkhausen- und Kurz-Schwingungen befaßt wurden.

Verf. dieses Referats fand selbst, daß außer der üblichen, als „lange Welle" bezeichneten gleichzeitig noch eine „kurze Welle" auftritt, deren Länge etwa halb so groß wie die der „langen Welle" ist. Am wichtigsten ist bei diesem Befund, daß die „kurze Welle" keine Harmonische der „langen Welle" ist. Ebenso fand Potapenko noch weitere „kürzere" Wellen – Zwergwellen – bis zu 3,5 cm herab. Lassen sich schon diese Erscheinungen nicht durch eine einfache Pendelbewegung der Elektronen um das Gitter herum gleichzeitig deuten, so wird die Angelegenheit noch wesentlich komplizierter durch den Befund von Gill und Morrell und anderen, daß außer den Barkhausen- und Kurz-Wellen noch solche auftreten, die nicht durch Elektrodenradien und -spannungen, sondern durch die Daten angekoppelter Schwingungskreise, wie z. B. eines Lecherschen Drahtsystemes bestimmt werden.

Erklärungsversuche dazu gibt es übergenug, es sei nur erwähnt, daß nach Kohl sogar für die Wellenlänge der reinen Barkhausen- und Kurz-Schwingungen ein abgestimmter Schwingungskreis bestimmend ist, der freilich innerhalb der Röhre selbst gesucht werden muß. Diese Überlegungen führten zur Konstruktion einer Spezialröhre für 14- bis 30-cm-Wellen mit eingebautem Schwingungskreis. Abb. 9 zeigt die



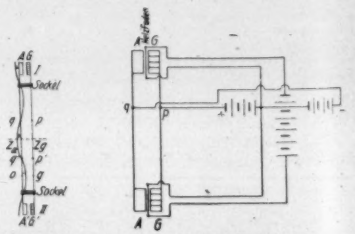
a) Prinzipschaltbild. b) Röhrenansicht.
Abb. 9. Kurzwellenröhre nach Kohl.

Anordnung eines Drahtkreises mit kleinem Kondensator zwischen der spiralenförmigen Anode und dem Gitter in der 30-cm-Spezialröhre.

Bemerkenswert ist der Versuch von Moeller[1]) und seinen Schülern, in den „Elektronentanz" durch Herausarbeiten der Vorgänge, die zur Aussortierung energieentziehender Elektronen und damit dämpfender Elektronen führen, Ordnung zu bringen. Es liegt nicht im Rahmen dieses Referats, auf diese Aussortiermechanismen und auf die Ergebnisse noch vieler anderer Forscher näher einzugehen; es muß zu diesem Zweck auf die Originalarbeiten verwiesen werden.

Die Energie der in einer Röhre nach Barkhausen und Kurz erzeugten Wellen ist sehr klein, sie beträgt im allgemeinen nur Bruchteile eines Watts. Die Anstrengungen der Forscher mußten darauf gerichtet sein, die Energie zu erhöhen. Dies gelingt z. B. durch Konstruktion sockelloser Röhren[1]) mit zwischen Gitter und Kathode angeschaltetem, auf die Elektronenschwingungen abstimmbarem Lechersystem, so daß die von den Spannungsquellen kommenden Gitter- und Anodenspannungszuleitungen in einem Spannungsknoten der Schwingungen angeschlossen werden können. Mit Vorteil bildet man die Zuleitungen zu den Heizfäden ebenfalls als Lechersystem aus. Diese Schaltmöglichkeiten führten nach einem Verfahren des Referenten[2]) zur Parallelschaltung mehrerer Röhren, indem die Schaltverbindungen von Elektroden zu Elektroden die Form einer Lecherleitung erhalten. Abb. 10b zeigt dies für 2 Röhren. Die Abb. 10a gibt die Spannungsverteilung auf dem verbindenden Drahtsystem, in dessen Knotenpunkt q und p die Spannungszuführungen angeschaltet sind, wieder. Das Verfahren wirkt sich sehr günstig auf die Schwingungsenergie aus, die weit mehr als das Zweifache einer Röhre betragen kann.

Eine andere Art der Energiesteigerung wird von Marconi[3]) durch Vereinigung von fünf seiner Dezimetersender mit Reflektoren zu einem



a) Spannungsverteilung. b) Schaltung.
Abb. 10. Parallelschaltung zweier Barkhausen- und Kurz-Sender.

gemeinsamen parabolischen Senderaggregat angewendet. Die Einzelsender müssen selbstverständlich auf der gleichen Senderwelle synchronisiert sein.

1) H. G. Möller, E. N. T. **7**, 293, 1930. – E. W. Helmholtz, E. N. T. **10**, 181, 1933.

1) A. Scheibe, H. F. Techn. u. El. Ak. **27**, 1, 1926.
2) RS 296; Rühle a. a. O.
3) G. Marconi, Alta Frequenza, Märzheft 1933.

Empfänger nach Barkhausen und Kurz[1]).

Die Empfangsversuche auf sehr kurzen Wellen werden in der Praxis dadurch erleichtert, daß der Sender mit einem Niederfrequenzton moduliert wird. Der Empfang der Wellen kann dann mit einer der Barkhausen-Senderschaltung ähnlichen Empfängerschaltung durchgeführt werden. Eine Verbesserung dieses Prinzips zeigt das „Bremsaudion" von Hollmann (Abb. 11), das in seiner Wirkungsweise dem normalen Audion ähnelt. Die Empfindlichkeit wird durch Anoden- und Gitterspannung, die passend einzuregulieren sind, bestimmt.

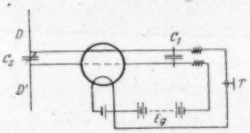


Abb. 11. Kurzwellenempfänger.

Ausbreitungsvorgänge.

Kurze Wellen; 10 bis 100 m Wellenlänge.

Mannigfaltige Beobachtungen bei der Ausbreitung der kurzen Wellen, wie Erzielung außerordentlicher Reichweiten, Auftreten einer toten Zone um den Sender, Abhängigkeit der Reichweite von der Tagesstunde, Schwunderscheinungen und Mehrfachzeichen ein- und desselben Signals usw. haben zu der Vorstellung geführt, daß die Ausbreitung der Wellen maßgebend durch eine um die Erde herumliegende ionisierte Schicht bestimmt wird. Wenn auch schon früher aus Gründen der Ausbreitung der langen Wellen von Kennelly und Heaviside eine solche Schicht in großer Höhe vermutet wurde, so wurde doch erst zur Deutung des Beobachtungsmaterials an den kurzen Wellen die Annahme ihrer Existenz notwendig. Dieses Beobachtungsmaterial nebst geologischem und astronomischem Material über die Höhe der Polarlichter, über die Höhe des Aufleuchtens der Meteore, über Dämmerungserscheinungen, Zodiakallicht, über die Verteilung der Gase in der Atmosphäre usw. gestatten Überlegungen über die obere Atmosphäre anzustellen, die uns ein mit den Ausbreitungsvorgängen der kurzen Wellen in Einklang befindliches Bild ergeben. Försterling und Lassen haben in eingehender Weise die Durchrechnung des vermeintlichen Strahlenganges der kurzen elektrischen Wellen durch die Ionosphäre behandelt und gezeigt, daß auch abnorme Verhältnisse, wie übergroße Reichweiten, Mehrfachumläufe des Signals um die Erde, Doppelbrechung usw. zu erklären sind.

1) H. E. Hollmann, H. F. Techn. u. El. Ak. **42**, 89 u. 185, 1933; s. a. Thompson u. Rose, a. a. O.

Ionisation der oberen Atmosphäre kann durch Korpuskularstrahlung, ultraviolettes Licht oder Höhenstrahlung hervorgerufen werden. Es genügt, um die Ausbreitungserscheinungen im großen Rahmen zu erklären, die Ionisation auf das ultraviolette Licht der Sonne zurückzuführen[1]), wenn dann auch die außerordentlich schnellen Schwunderscheinungen, die eine sehr schnelle Änderung der Ionisation der in Frage kommenden Schicht voraussetzen, kaum allein durch sehr schnelle Änderungen der Stärke des ultravioletten Lichtstromes, sondern durch veränderliche Korpuskularstrahlung verursacht werden dürften. Beobachtungen mit Kurzwellen anläßlich der Sonnenfinsternis 1933[2]), die eine prinzipielle Entscheidung, ob ultraviolette Strahlung oder Korpuskel, bringen sollten, können in der Hauptsache zugunsten der Strahlung ausgelegt werden.

Bezüglich der Höhe der oberen Atmosphäre — der Ionosphäre oder Heaviside-Kennelly-Schicht (H-Schicht) — ist auf Grund zahlreicher Höhenlotungen[3]) mit elektrischen Wellen die Existenz zweier Schichten anzunehmen, über deren Eigenschaften folgende Ansichten bestehen:

1. Die untere H-Schicht besteht aus einer ionisierten Stickstoff-Sauerstoffatmosphäre in 100 bis 150 km Höhe mit einem Maximum der Elektronenkonzentration von etwa 10^5 Elektronen/cm³ in 120 km Höhe. Elektrische Wellen unter 18 m gehen auch bei flachster Einstrahlung durch diese Schicht hindurch. Nach Försterling und Lassen scheint eine Reflexion der längeren Wellen an dieser Schicht, deren Einfluß auf diese Wellen in der Hauptsache in einer Dämpfung besteht, möglich.
2. Die obere H-Schicht besteht aus einer ionisierten Wasserstoffatmosphäre in 200 bis 800 km Höhe mit einem Maximum der Elektronenkonzentration von etwa $1{,}3 \cdot 10^6$ Elektronen/cm³ in 400 km Höhe. Diese Schicht, die von Wellen unterhalb 10 m auch bei flachster Einstrahlung durchstoßen wird, beeinflußt maßgebend den Strahlengang der kurzen Wellen, der im folgenden kurz nach Försterling und Lassen besprochen werden soll.

Rechnerisch ergibt sich eine Verteilung der Elektronendichte in der oberen H-Schicht in Abhängigkeit von Schichthöhe und Tagesstunde

1) Über Sonnenfleckeneinwirkung s. H. Mögel, Telef. Zeitschr. **14**, Nr. 65, S. 27, 1933.

2) John T. Henderson, H. F. Techn. u. El. Ak. **42**, 79, 1933.

3) Über Lotungen s. z. B. G. Goubau u. J. Zenneck, H. F. Techn. u. El. Ak. **40**, 77, 1932; ebenda **41**, 77, 1933.

wie Abb. 12. Diese Tagesabhängigkeit der Elektronenkonzentration bedeutet für die Wellenausbreitung, die von der Krümmung des Strahles in der oberen H-Schicht abhängt, daß die Reichweite eines Wellenstrahls konstanter Wellenlänge mit der Tagesstunde sich ändert. Die Reichweite ist aber auch abhängig von der Tiefe,

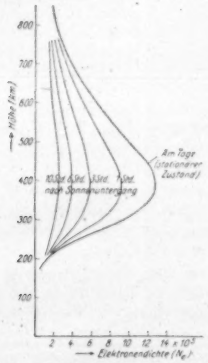


Abb. 12. Änderung der Elektronendichte der oberen *H*-Schicht mit der Höhe und Tageszeit.

mit der der Strahl in die obere H-Schicht eindringt; was bedeutet, daß die Reichweite vom Ausstrahlwinkel des Strahles an der Antenne mit bestimmt ist. Dies zeigt für eine bestimmte Wellenlänge und einen bestimmten Konzentrationszustand der oberen H-Schicht, d. h. für eine bestimmte Tagesstunde, die Abb. 13. Der horizontal ausgestrahlte Strahl reicht am weitesten; je steiler ausgestrahlt wird, um so mehr nähert sich – z. B. bis zum Fußpunkt 6 des Strahles 6 – der die Erde treffende Strahl wieder dem Sender, um dann bei noch steilerer Ausstrahlung über 9 die obere Schicht zu durchstoßen. Die Entfernung Sender–Fußpunkt 6 ist gleich dem Radius der um den Sender ausgebreiteten toten Zone, innerhalb der kein Empfang durch Strahlung über die H-Schicht möglich ist. Der Radius der toten Zone hängt nach Vorstehendem von der Wellenlänge und der Tagesstunde ab; die Abhängigkeit von der Wellenlänge und vom Ausstrahlwinkel zeigt Abb. 14. Danach hat z. B. bei 20 m Wellenlänge die tote Zone einen Radius von etwa 1500 km am Tage (Ausstrahlwinkel etwa 30°); von der Wellenlänge 30 m an aufwärts ist keine tote Zone mehr vorhanden.

Für den drahtlosen Verkehr ergibt sich demnach, daß die zu verwendende Wellenlänge sich nach der Tagesstunde zu richten hat, wobei die Beurteilung in der Wellenwahl dadurch komplizierter wird, daß über große Strecken ja ganz

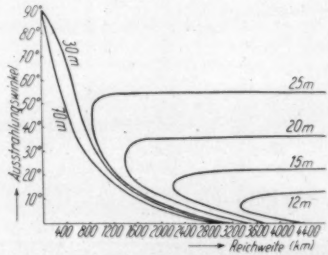


Abb. 14. Abhängigkeit der Reichweite vom Ausstrahlwinkel und Wellenlänge am Tage.

verschiedene Tageszeit herrscht. Allgemein hat sich ergeben, tagsüber die Wellen von etwa 14 bis 18 m, in der Dämmerung von 18 bis 25 m, und nachts die Wellen von 25 m aufwärts zu verwenden.

Die größte Reichweite, die man theoretisch erzielen kann, beträgt etwa 5000 km bei 20 m Wellenlänge. Dieses Resultat steht scheinbar im Widerspruch zu dem praktischen Resultat, daß man Entfernungen bis zum Mehrfachen überbrückt. Försterling und Lassen bringen diesen Widerspruch unter Berücksichtigung der auf verschiedenen Strahlenwegen möglichen Dämpfungsbeträge mittels der Mehrfachreflexion eines Strahles zwischen H-Schicht und Erde in Einklang. Es läßt sich bei Mehrfachreflexion nach Abb. 15 zeigen, daß dann Feldstärken am weitentfernten Empfangsort auftreten, die z. B. das 10000fache von der durch einfache Fernstrahlung über die H-Schicht erreichbaren beträgt.

Beobachtungen im Fernverkehr[1]), u. a. zwischen Geltow bei Nauen und Buenos Aires, deuten auf Mehrfachreflexionen hin. So wurden auf

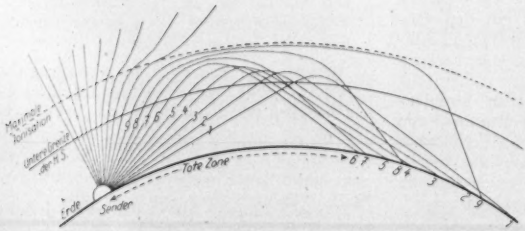


Abb. 13. Strahlengang in Abhängigkeit vom Ausstrahlwinkel.

1) Zusammenfassung z. B. bei O. Böhm, Telef. Zeitschr. 10, Nr. 53, S. 9, 1929.

dieser Linie Verbreiterungen von kurzen Zeitsignalen um das Fünf- bis nahezu Zehnfache

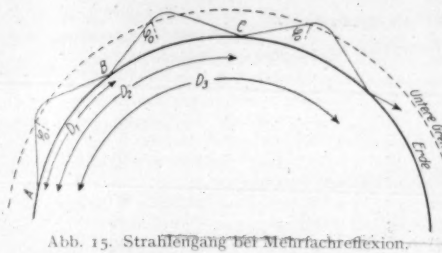


Abb. 15. Strahlengang bei Mehrfachreflexion.

gefunden, die sich nach Abb. 16 zwanglos dadurch erklären lassen, daß bei Mehrfachreflexionen infolge der verschiedenen Ausstrahlwinkel an der Antenne auch verschiedenlange Wege von den Strahlen zurückgelegt werden. Der Wegdifferenz der Strahlen entspricht eine Zeitdifferenz in der Ankunft kohärenter Strahlen. Aber auch die von Quäck und Mögel[1]) näher be-

Abb. 16. Mehrfachstrahlengang bei Mehrfachreflexion.

schriebenen doppelten Rückwärtszeichen können nach ihrer Zeitdifferenz durch Mehrfachreflexionen zwischen H-Schicht und Erdoberfläche gedeutet werden. Abb. 17 zeigt ein solche Rückwärtszeichen enthaltendes Oszillogramm, das in Geltow aufgenommen worden ist. Auf das auf kürzestem Wege von Buenos Aires ankommende direkte Zeichen a folgt das entgegengesetzte Rückwärtszeichen a_1, dem ein weiteres Rück-

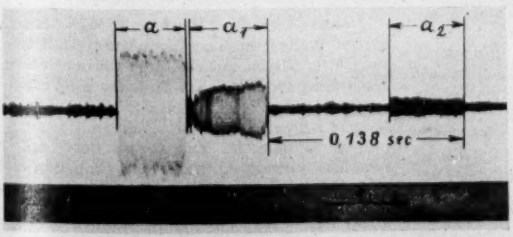


Abb. 17. Doppeltes Rückwärtszeichen.

wärtszeichen a_2 nach 0,138 sec folgt. Dieses Zeichen ist nach Försterling und Lassen, im

1) E. Quäck u. H. Mögel, E. N. T. **6**, 45, 1929.

Gegensatz zu einer einmaligen längeren Verweildauer in der H-Schicht auf dem Wege von mehr als 10 Mehrfachreflexionen nochmals um die Erde gelaufen.

Die beiden angeführten Beispiele mögen zeigen, wieweit es gelungen ist, durch Einführung einer die Wellen beeinflussenden ionisierten Schicht in der oberen Atmosphäre die Ausbreitungsvorgänge derWellen zu deuten. Bei einer so ungeheuer schwierigen Materie – man denke daran, daß die obere Atmosphäre nur der indirekten Beobachtung zugänglich ist –, ist es verständlich, daß alle Erscheinungen noch nicht restlos umfaßt werden können. So werden z. B. außer dem Rückwärtszeichen noch solche beobachtet, die innerhalb der toten Zone irgendwie reflektiert werden müssen und als Nahechos die Telegramme verstümmeln oder die erst als Fernechos mit Zeitdifferenzen bis zu 30 sec in den Empfänger zurückgelangen. Es sind für diese Erscheinungen Erklärungsversuche unternommen worden, doch ist es ratsam, erst noch weiteres Material abzuwarten.

So außerordentlich wichtig zur Erzielung einer großen Reichweite der kurzen Wellen die H-Schicht ist, so außerordentlich unangenehm können wiederum plötzliche, schnelle Zustandsänderungen dieser Schicht für die am Empfangsort herrschende Feldstärke sein; wobei als Ursache der Zustandsänderungen einfallende Korpuskularstrahlen und Störungen im Magnetfeld der Erde angenommen werden dürfen. Die Feldstärke ist durch die Intensitäten der auf unterschiedlichen Wegen nach dem Empfänger gelangenden Einzelstrahlen eines Signals bestimmt; die Strahlen werden von der Antenne ja nicht alle unter dem gleichen Winkel ausgestrahlt, außerdem ist die Weglänge von der Frequenz des Einzelstrahles abhängig.

Ändert sich auf dem Wege des Strahles die Höhe der H-Schicht oder die Absorption der Schicht, so treffen am Empfangsort alle Strahlen mit unter Umständen gleicher Intensitätsschwächung ein, die Lautstärke im Empfänger wird allgemein geändert; man spricht vom Gesamtschwund der Übertragung. Diesem Gesamtschwund kann durch schwundvermindernde Mittel im Empfänger begegnet werden. Die Zustände in der H-Schicht können sich aber, auch so ändern, daß nur bestimmte Frequenzen,

z. B. die Trägerfrequenz oder Frequenzen der Seitenbänder, beeinflußt werden, die Lautstärke am Empfänger wird dann nur für die betreffenden Frequenzen geändert; man bezeichnet dies als selektiven Schwund. Eine Ursache hierfür ist z. B. unter dem Einfluß des Erdfeldes die Drehung der Polarisationsebene der betreffenden Wellen. Eine andere Schwunderscheinung ist der Nahschwund, der durch Interferenz der vom Sender ausgehenden Bodenstrahlung und der über die H-Schicht kommenden Raumstrahlung dann entsteht, wenn im Empfänger beide Strahlungen, was in den größeren Empfangsentfernungen der Rundfunkwellen möglich ist, sich überlagern. Schwund des Anteils der Raumstrahlung äußert sich dann als Nahschwund.

Außer durch schwundvermindernde Mittel am Empfänger, Aufstellung besonderer schwundvermindernder Sender- und Empfangsantennen kann für wichtige Gebiete des Nachrichtenwesens auf kurzen Entfernungen durch Übergang zu schwundunabhängigen Wellen, wie sie die Wellen unter 10 m darstellen, eine Verbesserung des Empfanges erzielt werden. Daß diesem Vorteil der für manche Fälle unangenehme Nachteil der geringeren Reichweite gegenübersteht, muß dann in Kauf genommen werden.

Die sehr kurzen elektrischen Wellen.

Die Wellen unterhalb 10 m Wellenlänge gehen durch die H-Schicht auch bei flachster Einstrahlung hindurch. Eine Fernstrahlung, die zur Erde zurückgebogen wird, ist also nicht vorhanden. Eine Bodenstrahlung ist ebenfalls nicht wirksam, da diese kurzen Wellen schon durch die geringsten Hindernisse wie Bäume, Häuser usw. völlig absorbiert werden, so daß auch bei größeren Energien schon nach 1 bis 2 km die Empfangsintensität unterhalb der Empfindlichkeitsgrenze des Empfängers gesunken ist. Die Versuche[1]) ergaben, daß z. B. ein am Fuß eines 69 m hohen Berges aufgestellter 3-m-Sender nur etwa 8 m hinter der Bergkuppe noch hörbar war.

Die sehr kurzen Wellen[2]) sind damit nur so weit zur Nachrichtenübertragung brauchbar, als sich vom Sender zum Empfänger eine weder von Hindernissen, noch vom gekrümmten Erdboden gestörte gerade Linie ziehen läßt. Die elektrischen Wellenstrahlen breiten sich geradlinig wie die Lichtstrahlen aus. Sie durchdringen aber im Gegensatz zu diesen bis herab zu 10 cm Wellenlänge auch den Nebel, so daß sie ihnen überlegen sind. Der Begriff der optischen Sicht bei den sehr kurzen elektrischen Wellen bezieht sich also nicht auf die Sicht im getrübten Medium.

Entsprechend der Kleinheit der Wellenlängen ist bei ihnen weit bequemer als bei den kurzen Wellen die Bündelung der Strahlen möglich, die wie dort auch mit Reflektorantennen, aber bei den kürzesten Wellen weit besser mit Parabolspiegeln ausgeführt werden kann. Infolge der geringen, unterwegs auftretenden Zerstreuung und der Möglichkeit, ähnliche Sammellinsen am Empfänger aufzustellen, ist mit schwachen Energien die Überwindung großer Sichtweiten möglich.

Reichweitenversuche[1]) mit dem Sender von 3,2 m Wellenlänge nach Esau ergaben vom Brockenturm (Höhe 1140 m) bei einer theoretischen Sichtweite von 110 km eine etwa gleiche praktische Reichweite; dahinter lag eine noch etwa 6 bis 15 km breite Beugungszone. Bemerkenswert ist, daß entsprechend dem Gesetz von der optischen Sicht Energieänderungen am Sender im Verhältnis 80:1 den Empfang nicht wesentlich beeinflußten.

Marconi[2]) erreichte mit einem Sender von 57 cm bzw. 26 cm Wellenlänge bei 10 Watt Leistung von einem 750 m hohen Berg nach seinem Schiff auf See eine Entfernung von 97 km, die der optischen Sicht entsprach. Dahinter lag eine Beugungszone von etwa 130 km Tiefe. In dieser war der Empfang von tiefen Schwunderscheinungen begleitet.

Wir sehen, daß beide Beispiele das Auftreten einer Beugungszone, die mit Schwunderscheinungen verknüpft ist, nachweisen. Die Schwundunabhängigkeit ist also nur innerhalb der Reichweite der optischen Sicht gegeben. Die Beugungszone könnte durch Krümmung der Strahlen in der über dem Erdboden liegenden Dunstschicht erklärt werden. Zustandsänderungen der Schicht dürften dann zu Schwunderscheinungen Anlaß geben.

Vorerst dürfte das Reichweitegebiet der sehr kurzen Wellen, in dem diese einzusetzen sind, auf Entfernungen innerhalb der optischen Sicht beschränkt sein. Welchen Zwecken die Verwendung solcher Wellen dienen kann, möge an einigen Hinweisen erläutert werden.

Für militärische Zwecke ist der Verkehr zwischen kleinen militärischen Einheiten auf sehr kurzen Wellen deshalb aussichtsreich, weil eine bequeme, einen Wellenwirrwarr verhindernde Beschränkung der Reichweite erzielbar ist und weil die starke Bündelungsmöglichkeit zur Geheimhaltung der Meldung beiträgt.

1) K. Stoye, H. F. Techn. u. El. Ak. **35**, 235, 1930.
2) Zus. s. z. B. F. Schröter, E. N. T. **7**, 1, 1930. — W. Hahnemann, ebda S. 18. — F. Schröter, E. N. T. **8**, 431, 1931.

1) F. Gerth u. W. Scheppmann. H. F. Techn. u. El. Ak. **33**, 23, 1929.
2) A. a. O.

Für Zwecke der Navigation in Schiffahrt und Luftfahrt sind bereits viele Vorschläge gemacht[1]). Gerade die Fähigkeit der Strahlen, den Nebel zu durchdringen, macht ihre Anwendung beim Hereinlotsen von Schiffen in den Hafen durch drahtlose Leuchtfeuer oder durch Aussendung von Leitstrahlen für das Flugzeug zur Durchführung seiner Blindlandung möglich. Eine solche Funkbake[2]), die von der AG. Lorenz entwickelt worden ist, soll als Anwendungsbeispiel besprochen werden (Abb. 18). Es wird

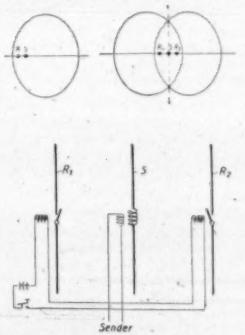


Abb. 18. Funkbahn zur Festlegung der Seitenrichtung bei Blindlandung.

eine Dipolantenne, die in $\lambda/2$ schwingt, mittels einer Energieleitung vom Sender her dauernd gespeist. In einer Ebene mit dem Sendedipol stehen zwei Reflektordipole, die in einem bestimmten Rhythmus geöffnet und geschlossen werden, und zwar so, daß der eine geöffnet ist, während der andere geschlossen ist. Die jeweils geschlossene Reflektorantenne richtet die Strahlung des Sendedipols einseitig in Richtung der geöffneten Reflektorantenne. Erfolgt die Tastung so, daß für die linke Antenne sich der Rhythmus — · — · — · ergibt, so tastet die rechte Antenne zwangsläufig in die Ruhepausen der linken · — · — · — hinein. Kommt der Flieger von links auf die Funkbake zu, so hört er · — · — · —, kommt er von rechts so hört er — · — · —, fliegt er dagegen genau senkrecht auf die Ebene des Antennengebildes zu, so überdecken sich für ihn beide Zeichen zum Dauerstrich ——. Vereinbarungsgemäß würde er dann diese Seitenrichtung als Landerichtung beibehalten. Mit einem 7-m-Sender bei 2 Watt Leistung ist eine Sendeentfernung von 4 bis 5 km zu erreichen, die Öffnung des —— Strahles beträgt etwa 2 bis 3°.

Kann so die Seitenrichtung für das landende Flugzeug festgelegt werden, so ist es ebenso möglich, durch geeignete Feldverteilung der ausgestrahlten Wellen in Verbindung mit einem Feldstärkeanzeiger dem Flugzeug den Ansetzpunkt zur Landung anzugeben, so daß das Flugzeug den richtigen Gleitwinkel erhält[1]).

Dieses Beispiel möge genügen, um zu zeigen, daß auch in der drahtlosen Praxis die Anwendbarkeit der sehr kurzen Wellen nicht nur gegeben, sondern auch zwingend ist.

Auf die Verwendung der sehr kurzen Wellen als Mittel zur Untersuchung des molekularen Aufbaues von Substanzen (Dispersion, Absorption) und auf medizinischem Gebiet (selektive Erwärmung von Lösungen) soll im Rahmen dieses Referats nur hingewiesen werden[2]).

Zusammenfassung.

Über die Methoden der Erzeugung und über die Ausbreitung kurzer und sehr kurzer Wellen wird zusammenfassend berichtet. Auf Anwendungsmöglichkeiten der sehr kurzen Wellen wird hingewiesen.

1) W. Hahnemann, a. a. O.
2) E. Kramar, E. N. T. **9**, 469, 1932.

1) E. Kramar, E. N. T. **10**, 451, 1933.
2) Siehe z. B. N. N. Malov, H. F. Techn. u. El. Ak. **42**, 190, 1933.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

(Eingegangen 9. Januar 1934.)

ZUSCHRIFTEN.

Absorptionsspektren dampfförmiger Kadmium- und Zinkhalogenide im Vakuumultraviolett.

Von E. Oeser.

Mit einem Vakuumflußspatspektrographen wurden die Spektren von CdJ_2, $CdBr_2$, $CdCl_2$, ZnJ_2, $ZnBr_2$ und $ZnCl_2$ mit einem Wasserstoffentladungsrohr als Lichtquelle untersucht. Die Salze wurden in ein evakuiertes Quarzgefäß mit eingezogenen Fenstern eindestilliert und konnten so bis ungefähr 1500 Å untersucht werden. Die bei Schmidt-Ott[1]) beschriebene Apparatur wurde unverändert übernommen. Es zeigten die Jodide und Bromide Maxima der kontinuierlichen Absorption, während das Kontinuum bei $ZnCl_2$ ebenso wie bei $CdCl_2$ bei wachsender Temperatur gleichmäßig nach immer längeren Wellen fortschreitet. Das $CdCl_2$ hat außerdem ein Bandensystem zwischen 1720 und 2220 Å,

1) Zeitschr. f. Phys. **69**, 724, 1931.

das aus 16 sehr breiten und verwaschenen Banden besteht. Bei höheren Temperaturen erscheint infolge Zersetzung des Salzes die Resonanzlinie des $Cd\ 1^1S - 2^1P$ bei 2289 Å sehr breit. Die Banden verschwinden, wenn das Salz vorher im abgeschlossenen Quarzgefäß auf hohe Temperatur gebracht und wieder abgekühlt wurde. Die Tabelle der Wellenlängen soll später veröffentlicht werden, wenn durch Fluoreszenzuntersuchung sichergestellt ist, ob die Banden dem $CdCl_2$ angehören. Die Banden treten trotz sorgfältiger Reinigung stets auf, doch spricht der große Frequenzabstand von 930 cm^{-1} eher für eine Verunreinigung. Die Maxima der Absorption bei den Jodiden und Bromiden sind in nebenstehender Tabelle angeführt.

Das Kontinuum des ZnJ_2 bei 1710–30 Å breitet sich bei wachsendem Druck vor allem nach kurzen Wellen aus, während das Kontinuum des $CdBr_2$ bei 1960–90 Å sich nach langen Wellen verbreitert. Bei höheren Drucken verschwinden natürlich alle diese Kontinua bei allen Salzen und werden durch eine nach langen Wellen fortschreitende Absorption[1]) überdeckt.

Die Banden, die Walter und Barrat[2]) bei *Cd*- und *Zn*-Dämpfen in Absorption fanden und die sie teilweise den entsprechenden Metallhalogeniden zuordneten, konnten zum Teil bestätigt werden, doch gehören sie offenbar Verunreinigungen an.

Eine sichere Zuordnung[3]) der Absorptionsmaxima zu einem Zerfall der Moleküle in angeregte Bestandteile ist vorläufig ohne genaue Kenntnis aller Dissoziationsarbeiten[4]) und der Nullstellen der Emissions-[4]) oder Fluoreszenzbanden noch nicht möglich. Es ist deshalb die Fluoreszenzuntersuchung dieser Salze, soweit sie noch nicht vorliegt, in Angriff genommen, über die ebenfalls in der Dissertation berichtet werden wird.

Molekül	Wellenlängen der Maxima in Å	Bemerkungen
CdJ_2	2620	Schon von Butkow[1]) in Absorption gefunden
	2220–40	
	2070–80	
	1770–1870	Terenin[2]) fand Anregung der Fluoreszenz bei 1990 bis 1850 Å
	1640–1700	
ZnJ_2	2140–2280	Konnte nicht ganz sichergestellt werden[3])
	1930–90	Terenin fand Anregung der Fluoreszenz bei 2100 bis 1850 Å
	1710–30	
$CdBr_2$	1960–90	
	1580–1710	Kein Maximum der Absorption zu finden
$ZnBr_2$	1570–2050	Absorbiert in dem angegebenen Bereich plötzlich alles Licht. Kein Maximum zu finden

1) Vgl. E. J. Evans, Phil. Mag. **31**, 55, 1916.
2) Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 201, 1929.
3) Wegen der Zuordnung von CdJ_2 vgl. K. Wieland, Zeitschr. f. Phys. **77**, 157, 1932.
4) Siehe H. Sponer, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **11**, 425, 1931 und E. Horn, M. Polanyi und H. Sattler, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **17**, 220, 1932.

1) Zeitschr. f. Phys. **71**, 678, 1931.
2) Zeitschr. f. Phys. **44**, 713, 1927.
3) Vgl. jedoch K. Butkow, Phys. Zeitschr. Sow. Union **4**, 577, 1933, der inzwischen das Maximum bei 2380 Å gefunden und gedeutet hat.
4) Siehe K. Wieland, Helv. Phys. Acta **2**, 46, 1929.

Göttingen, II. Physikalisches Institut, den 16. Februar 1934.

BESPRECHUNGEN.

Frh. M. v. Schwarz, Forschungsarbeiten über Metallkunde. Folge 10. 164 S. Mit 117 Abb. München und Leipzig 1933. Fritz und Joseph Voglrieder. RM 12.—.

Nach einführenden Worten über die Aufstellung des Eisenkohlenstoff-Zustandschaubildes behandelt der Verfasser im ersten Teil seines Buches die Graphitbildung in Abhängigkeit von den Erstarrungsverhältnissen und von den wichtigsten Begleitern im Grauguß. Der zweite Teil ist der Untersuchung des metallographischen Gefüges des Gußeisens (Herstellung der Schliffe, Ätzung, Mikroskopie, Gefügeaussehen) geweiht. Es wird das Gefüge des Graugusses, des Hartgusses und des legierten Graugusses geschildert. Auch die Bedeutung der Wärmebehandlung und das Wachsen des Gußeisens, sowie die Korrosions- und Feuerbeständigkeit finden Beachtung.

Inhaltlich umfaßt das Büchlein die neuzeitliche Erforschung des Gußeisengefüges und wird durch klare Abbildungen belebt. Für den Metallographen ist dieses Werk ein beachtenswerter Besitz.

O. Vollenbruck.

NACHRICHTEN.

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Dresden Dr. Herbert Seifert für Mathematik, an der Universität Würzburg Dr. Wilhelm Bockemüller und Dr. Alfons Schöberl für Chemie.

Ernannt: Professor Giulio Natta zum a. o. Professor für allgemeine Chemie an der Universität Pavia.

Gestorben: Der Professor für anorganische und analytische Chemie an der Universität Kansas Dr. Philipp Butkevičius, der ord. Professor der organischen Chemie an der Technischen Hochschule Stockholm Dr. Sven Odén.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.